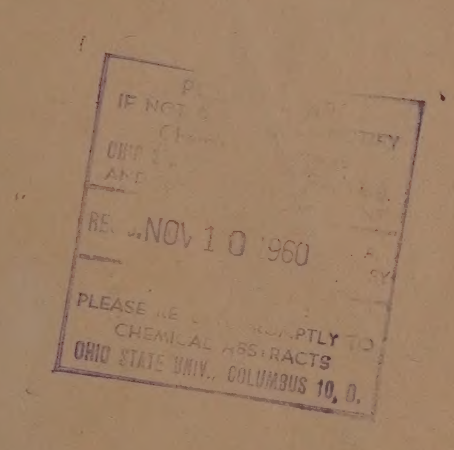
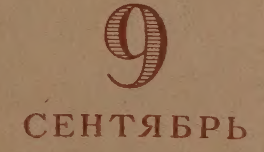
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК





9

СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *С. Н. Кондрашова*

Т-11291 Подписано к печати 24.IX.1960 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $6^1/_4$
Печ. л. 17,12 + 1 вкл. Уч-изд. л. 19,3 Тираж 3315 Заказ 3405

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

А. И. ЛЕОНОВ

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКИСЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При исследовании кинетики реакций в твердых фазах большое внимание уделяется изучению условий нарушения стехиометрии в химических соединениях, отчего зависит их реакционная способность [1, 2]. Одним из факторов, вызывающих отклонения от стехиометрических соотношений в окислах, является газовая среда. Например, при понижении парциального давления кислорода в атмосфере, последний частично может переходить из окисла в газовую фазу, и в окисле образуется избыток атомов металла. В таком «дефектном» веществе с большей скоростью протекают физико-химические процессы. Повышение реакционной способности окислов возможно также в результате химической адсорбции кислорода и образования поверхностных нестехиометрических соединений. В последнее время возрос интерес к изучению роли нарушения стехиометрии в химии твердых тел при высоких температурах. В 1957 г. опубликованы результаты исследований свойств огнеупорных окислов ThO_2, Cr_2O_3 и ZrO_2 [3], а также UO_2 [4] при нагревании до 2000° в вакууме, аргоне, окиси углерода и других газовых средах.

В настоящей статье излагаются результаты изучения реакционной способности окислов ZnO и Cr_2O_3 в зависимости от парциального давления кислорода в газовой среде. Полученные экспериментальные данные по кинетике реакций и спеканию окислов сопоставлены с имеющимися данными о каталитических и электрических свойствах окислов. Наблюдается общая зависимость реакционной способности, каталитической активности и электропроводности полупроводниковых окислов от состава газовой среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов применялись препараты окислов марки «ч. д. а». Нагревание проб до 1500° осуществлялось в платиновой печи, выше 1500° — в молибденовой трубчатой печи. В качестве газовых сред применялись воздух, аргон, водород и пары металлов. В табл. 1 приводятся парциальные давления кислорода в применявшихся газах.

Таблица 1

Парциальное давление кислорода в газах при разных температурах опытов

Газовая среда	P_{O_2} в *атм*		
	1000°	1500°	1750°
Воздух	0,21	0,21	0,21
Аргон с содержанием 0,4% O_2	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$
Водород с содержанием 2,3% H_2O	$1{,}7\cdot10^{-18}$	$1{,}1\cdot10^{-12}$	$7{,}4\cdot10^{-11}$

Количественное определение химических соединений в смесях окислов после их нагревания производилось при помощи химического фазового анализа. При анализе смеси ZnO—Al_2O_3 [5] использовался метод селективного растворения ZnO в растворе соляной кислоты (1:1) при комнатной температуре; $ZnAl_2O_4$ и Al_2O_3 оставались в остатке. При анализе обожженной смеси MgO—Cr_2O_3 свободный MgO растворялся в 10%-ном растворе NH_4NO_3 при нагревании; $MgCr_2O_4$ и Cr_2O_3 оставались в остатке. Определение количеста растворившихся компонентов делалось при помощи комплексометрического титрования [6]. Фазовый состав исследуемых веществ определялся также при помощи рентгеновского и микроскопического анализов. Спекание образцов характеризовалось следующими показателями: линейной усадкой, пористостью, объемным и удельным весами.

Реакция $ZnO + Al_2O_3 = ZnAl_2O_4$. Окислы ZnO и Al_2O_3 предварительно прокаливались 2 часа при 1000° и измельчались в ступке до прохождения через сито 200 меш. Опыты проводились при температурах 900, 950 и 1000° в аргоне, содержащем 0,4% кислорода, в очищенном аргоне и в парах металлического цинка. Аргон очищался от кислорода путем пропускания его через трубчатые печи, наполненные стружками из металлического магния, при температуре 600°. Опыты в парах металлического цинка осуществлялись следующим образом. Цинк и исследуемый образец помещались в кварцевую пробирку, как показано на фиг. 1. Пробирка с содержимым устанавливалась в печь и нагревалась. Цинк, находящийся на дне пробирки, испарялся, пары поднимались вверх, конденсировались на стенках пробирки и стекали вниз. Во время опыта в атмосфере содержались пары цинка при давлении в несколько миллиметров ртутного столба (над расплавленным цинком при температуре 500—600°). Результаты опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние газовой среды на протекание реакции $ZnO + Al_2O_3 = ZnAl_2O_4$

Температура в °C	Выдержка в минутах	Количество образовавшегося $ZnAl_2O_4$ в %		
		аргон+0,4% O_2	аргон очищенный	пары металлического цинка
900	60	5,5	12,0	23,0
950	60	20,0	60,5	59,5
1000	60	35,0	89,7	88,2

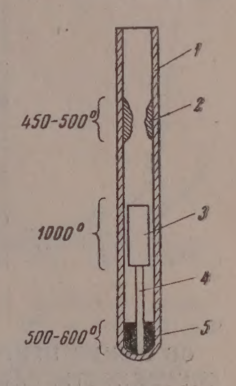
Как видно из табл. 2, образование $ZnAl_2O_4$ происходило интенсивнее в два и более раз в очищенном аргоне и парах цинка по сравнению с аргоном, содержащим 0,4% кислорода.

По литературным данным [2], с изменением состава атмосферы происходит отклонение от стехиометрического соотношения в окиси цинка. Поэтому желательно было бы проследить, как в окисле изменяется отношение металла к кислороду при изменении парциального давления кислорода. Однако такой анализ представляет трудности, так как количественное изменение состава незначительно, и таковое происходит преимущественно по границам кристаллов и агрегатов. Для практического решения этой задачи необходимо изыскание новых методов физико-химического анализа.

Реакция $MgO + Cr_2O_3 = MgCr_2O_4$. Изучению реакции образования хромшпинелида посвящено много исследований [7] ввиду значения этого соединения как фазы, входящей в хромомагнезитовые огнеупоры. В исследованиях отмечается большая скорость образования $MgCr_2O_4$ по сравнению с реакцией образования $MgAl_2O_4$, что связывается с большей

подвижностью атомов хрома, чем алюминия. Указанные исследования проводились в воздушной (окислительной) атмосфере. Исследование кинетики реакции образования $MgCr_2O_4$ в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода представляет технический интерес, так как основные огнеупоры в металлургических печах подвергаются воздействию газовой атмосферы с переменной концентрацией кислорода.

В опытах синтеза хромшпинелида при 950 и 1000° применялась тонкодисперсная (минус 200 меш) масса I (табл. 3). При температурах 1350 и 1500°, ввиду большой скорости образования хромшпинелида, опыты проводились с крупнозернистой массой II (минус 95 меш). Результаты опытов представлены в табл. 3



Фиг. 1. Кварцевая пробирка для проведения опытов в парах цинка:
1 — кварцевая пробирка; 2 — возогнанный цинк; 3 — образец; 4 — подставка; 5 — цинк

Как видно из табл. 3, при 950 и 1000° количество образовавшегося хромшпинелида увеличивается с повышением концентрации кислорода в газовой фазе. Это объясняется следующими причинами. Хром с кислородом образует ряд окислов: CrO_3, Cr_5O_{13}, Cr_5O_{12}, Cr_2O_3, которые существуют в определенных интервалах температур [8]. Выше 400° устойчивым является Cr_2O_3. Однако при повышенных температурах наблюдается химическая адсорбция кислорода [9], в результате чего образуются поверхностные кислородные соединения хрома с повышенной валентностью. При 1350° с понижением парциального давления кислорода от $2{,}1 \cdot 10^{-1}$ *атм* (воздух) до $4 \cdot 10^{-3}$ *атм* ($Ar + 0{,}4\%\ O_2$) количество образовавшегося $MgCr_2O_4$ уменьшилось от 82,5 до 51,7%, что может быть связано с десорбцией сверхстехиометрического кислорода. Однако дальнейшее уменьшение давления кислорода до $\sim 10^{-13}$ *атм* (водород) вызвало увеличение выхода магнезиохромита до 85%. В условиях высокой температуры (1350°) в водороде наступает диссоциация окиси хрома: $Cr_2O_3 = 2Cr + 1{,}5O_2$, в результате чего часть кислорода переходит в газовую фазу, а в твердом окисле образуется избыток атомов хрома. С повышением температуры диссоциативное активирование проявляется с большей отчетливостью, как видно из опытов синтеза $MgCr_2O_4$ при 1500° (табл. 3) и опытов по спеканию окиси хрома при 1750° (табл. 4).

Таблица 3

Влияние газовой среды на протекание реакции $MgO + Cr_2O_3 = MgCr_2O_4$

Температура в °C	Выдержка в минутах	Количество образовавшегося $MgCr_2O_4$ в %			Номер массы
		воздух	$Ar + 0{,}4\%\ O_2$	$H_2 + 2{,}3\%\ H_2O$	
950	30	67,0	53,6	35,0	I
1000	30	80,0	69,2	52,5	I
1350	60	82,5	51,7	85,0	II
1500	60	91,0	—	96,0	II

Из табл. 4 видно, что более высокая усадка образцов окиси хрома в аргоне происходила за счет уменьшения пористости. В образцах, обожженных в воздухе, кристаллы не обнаруживались; образцы испещрены очень мелкими порами. Образцы, обожженные в аргоне, были крупнокристаллическими, размер кристаллов достигал 50 μ.

Как показали рассмотренные опыты, в окислах при высоких температурах можно активировать физико-химические процессы путем изменения парциального давления кислорода в газовой фазе.

Таблица 4

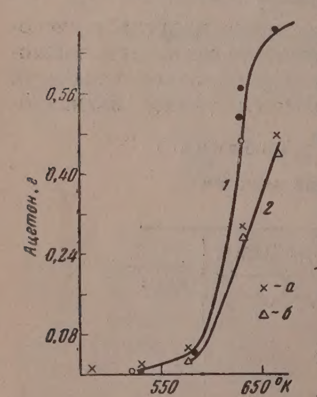
Спекание окиси хрома
(температура 1750°,
продолжительность обжига — 3 часа)

Показатели спекания	Атмосфера	
	воздух	Ar + 0,4% O_2
Линейная усадка в %	3,5	17,5
Объемный вес в *г/см*³	3,04	4,62
Удельный вес в *г/см*³	5,38	5,37
Открытая пористость в %	38,60	1,40
Истинная пористость в %	43,60	13,96

ОБ ОБЩЕЙ ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ, КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКИСЛОВ

В настоящее время получила широкое признание теория [10—13], согласно которой электронные процессы, развивающиеся в полупроводнике и обуславливающие его электрические и магнитные свойства, определяют также его реакционную способность и каталитическую активность. Поэтому представляет интерес сопоставить полученные нами экспериментальные данные о воздействии газовой среды на кинетику химических реакций, спекание и рекристаллизацию окислов с данными по электропроводности и каталитической активности этих же окислов в зависимости от состава газовой среды.

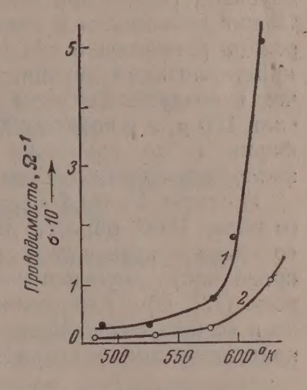
Окись цинка. Интенсивность протекания реакции $ZnO+Al_2O_3=ZnAl_2O_4$ при температурах 900, 950 и 1000° возрастает в два и более раз в аргоне или в парах цинка по сравнению с аргоном, содержащим 0,4% кислорода, как показано в табл. 2. Мясников и Пшежецкий [14] исследовали связь между каталитическими и полупроводниковыми свойствами окиси цинка. Они изучали параллельно электропроводность окиси цинка и ее каталитическую активность в реакции дегидрирования изопропилового спирта, приводящей к образованию ацетона (электропроводность ZnO измерялась в ходе реакции). Опыты проводились в чистых азоте и водороде, а также в смеси газов ($N_2+0,4\%O_2$ и $H_2+3\%$ O_2). На фиг. 2 приведены кривые, характеризующие зависимость между количеством ацетона, образующимся за 2 часа, и температурой. Как показывает сравнение кривых *1* и *2*, наличие 0,4%



Фиг. 2. Выход ацетона за 2 часа в зависимости от температуры:

1 — в чистом азоте; *2* — в смеси газов (N_2 + 0,4% O_2) за счет реакции дегидрирования; а) по количеству ацетона; б) по количеству водорода. По Мясникову и Пшежецкому

кислорода снижает скорость реакции при температуре 300° в два с лишним раза. На фиг. 3 приведены кривые температурной зависимости электропроводности окиси цинка, измеренной в этих опытах. Как видно из фиг. 3, в присутствии кислорода электропроводность цинка уменьшается в зависимости от температуры в 2—5 раз. Аналогичные результаты были получены при опытах в атмосфере водорода и смеси $H_2+3\%O_2$.

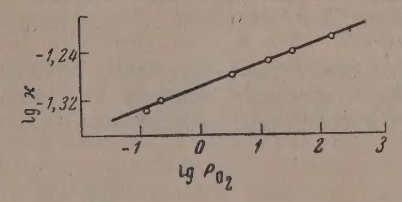


Фиг. 3. Изменение проводимости ZnO с температурой в зоне реакции:

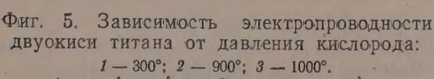
1 — в чистом азоте; 2 — в смеси газов ($N_2+0{,}4\%$ O_2). По Мясникову и Пшежецкому

Наличие общей зависимости реакционной способности, электропроводности и каталитической активности окиси цинка от состава газовой среды указывает на то, что в основе активирования этих процессов лежит одна и та же причина. Мясников и Пшежецкий полагают, что изменение свойств окиси цинка заключается в изменении концентрации электронов в зоне проводимости или концентрации межузельных ионов цинка. Согласно современным представлениям [1, 2], при изменении парциального давления кислорода в атмосфере в твердом окисле происходит нарушение соотношения между атомами цинка и кислорода, в результате чего изменяется энергия межатомных связей и, соответственно, изменяются свойства окиси цинка. В химии полупроводников основной является проблема химической связи (ближнего порядка) [15].

Окись хрома. Реакция $MgO+Cr_2O_3=$ $=MgCr_2O_4$ при 950° протекает в водороде на 35%, в аргоне — на 53,6% и в воздухе — на 67% (табл. 3). Количество образовавшегося хромшпи-



Фиг. 4. Зависимость электропроводности окиси хрома от давления кислорода при 800° ($\varkappa$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ и p_{O_2} в *мм* рт. ст.). По Хауффе и Блоку

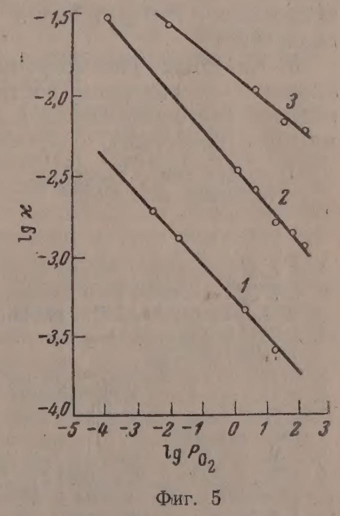


Фиг. 5. Зависимость электропроводности двуокиси титана от давления кислорода:

1 — 300°; 2 — 900°; 3 — 1000°.

($\varkappa$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ $\varkappa = p_{O_2}$ в *мм* рт. ст.)

По Хауффе, Транклер — Гризе, Грюневальду



Фиг. 5

нелида увеличивается, следовательно, с повышением концентрации кислорода в газовой фазе. Как видно из фиг. 4, наблюдается такая же зависимость электрической проводимости Cr_2O_3 от давления кислорода [16]. Реакционная способность и электропроводимость Cr_2O_3 изменяются симбатно. При более высоких температурах наблюдается обратная зависимость: реакционная способность (табл. 3), спекание (табл. 4) и собирательная рекристаллизация окиси хрома возрастают с понижением парциального давления кислорода в газовой фазе. Экспериментальных

данных по электропроводности Cr_2O_3 при высоких температурах (1350—1750°) не имеется. Можно предполагать, что электропроводность Cr_2O_3 имеет такую же сложную температурную зависимость от концентрации кислорода, как и реакционная способность окиси хрома.

Двуокись титана. Нами проведены опыты нагревания образцов двуокиси титана при температурах 1350 и 1550° с 2-часовой выдержкой. Обжиг проводился в воздухе и в аргоне. При 1350° линейная усадка образцов равнялась в воздухе 18,2%, в аргоне — 20,7%. Собирательная рекристаллизация двуокиси титана протекала в аргоне более интенсивно, чем в воздухе. Размеры кристаллов при обжиге при 1550° в аргоне достигали 180 μ, а в воздухе 60 μ. В образцах, обожженных в аргоне, по периферии и по границам зерен наблюдалось образование обедненной кислородом фазы. Образцы имели окраску темно-синего цвета.

В статье Уайта [2] сообщается, что при нагревании в воздухе немного выше 1500° образец двуокиси титана приобретал окраску темно-синего цвета и становился полупроводником. Из фиг. 5 видно, что электропроводность двуокиси титана возрастает с понижением давления кислорода [17]. При нарушении стехиометрического состава в двуокиси титана в окисле интенсифицируются процессы спекания и собирательной рекристаллизации и возрастает электрическая проводимость.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние давления кислорода на кинетику реакций $ZnO + Al_2O_3 = ZnAl_2O_4$ и $MgO + Cr_2O_3 = MgCr_2O_4$.

2. Экспериментально подтверждена общая природа влияния газовой среды на протекание некоторых физико-химических процессов: для окиси цинка при сопоставлении реакционной способности, каталитической активности и электропроводности; для окиси хрома при сравнении реакционной способности и электропроводности; для двуокиси титана — сопоставление собирательной рекристаллизации, спекания и электропроводности.

3. Кинетика рассмотренных физико-химических процессов обуславливается отклонением состава полупроводниковых окислов от стехиометрических соотношений в результате диссоциации окислов или адсорбции ими кислорода.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Hedvall, J. Glass Technol. **40**, 405 (1956).
2. I. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. **56**, 553 (1957).
3. W. I. Kramers, J. R. Smith, Trans. Brit. Ceram. Soc. **56**, 590 (1957).
4. J. Williams, E. Barnes, R. W. Thacray, P. Murray, Trans. Brit. Ceram. Soc. **56**, 608 (1957).
5. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin, 1955, стр. 597.
6. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1955.
7. П. П. Будников и А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, Промстройиздат, 1949, стр. 48.
8. J. W. Mellor, Inorgan. and Theoret. Chem. **11**, 206 (1943).
9. S. W. Weller, S. E. Voltz, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4695 (1954).
10. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи физ. наук **60**, 249 (1956).
11. J. A. Hedvall, Einfuhrung in die Festkörperchemie, Braunschweig, 1952, стр. 86—102.
12. А. Риз, Химия кристаллов с дефектами, ИЛ, М., 1956.
13. С. С. Шалыт, Электропроводность полупроводников, Изд. Ленингр. дома научно-техн. пропаганды. Институт полупроводников АН СССР, вып. 1—2, Л., 1956.
14. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, **99**, 277 (1954).
15. Н. П. Лужная и И. А. Горюнова, Вестник АН СССР, № 11, 17 (1958).
16. K. Hauffe, J. Block, Z. phys. Chem. **198**, 232 (1951).
17. H. Hauffe, H. Grunewald, R. Tränckler-Greese, Z. Elektrochem. **56**, 937 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Л. Г. ГАНИЧЕНКО, М. М. ДУБИНИН, Е. Д. ЗАВЕРИНА, В. Ф. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА АДСОРБЕНТАХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

СООБЩЕНИЕ 2. ОПЫТЫ С ОРГАНОЗАМЕЩЕННЫМ СИЛИКАГЕЛЕМ

Следующим этапом исследования адсорбции различных паров на неоднородных поверхностях являлись адсорбционные измерения на гидрофобном органозамещенном силикагеле. Химическое модифицирование поверхности кремнезема, путем замещения его гидроксильных групп на органические радикалы, неоднократно изучалось [1—10]. Существуют различные методы получения органозамещенных силикагелей. Исследования необратимой сорбции паров метанола на силикагеле [1], алюмосиликатах и алюмогеле [10, 11] показывают, что уже при низких температурах часть наиболее активных гидроксильных групп поверхности заменяется на метоксильные группы. Более полно этот процесс проходит при повышенных температурах и давлениях [12]. Различные методы метоксилирования поверхности кремнезема и силикатов описаны в [2, 5, 8, 9, 12]. Образующийся в этом случае поверхностный эфир, подобно его объемным аналогам, представляет собой непрочное соединение и сравнительно легко гидролизуется при контакте с водой.

Более прочными являются связи Si—R в замещенных силанах. Непосредственный синтез таких соединений на поверхности силикатных адсорбентов представляет значительные трудности [2]. Однако, если исходить из замещенных силанов, содержащих органические радикалы и группы, способные к обменным реакциям с гидроксилами поверхности, то при хемосорбции таких веществ на кремнеземе можно получить соответствующие поверхностные соединения. В работах [4, 6, 9, 13] были получены таким образом метилированные и фенилированные силикагели. Весьма перспективным является также способ получения органозамещенных кремнеземов путем помола его различных модификаций в присутствии органических соединений, когда возникающие при расколе свободные радикалы замещаются на органические группы [7].

Результаты исследований адсорбционных свойств органозамещенных кремнеземов указывают на существенное уменьшение адсорбции паров воды [6, 9, 13], метанола [5], аммиака [6], этилена [9] по сравнению с исходными образцами. Замещение поверхностных ОН-групп силикагеля на CH_3O- и CH_3-группы может быть проведено достаточно полно. Согласно данным, полученным при исследовании инфракрасных спектров поглощения для метоксилированных и метилированных силикагелей, интенсивность полосы, соответствующей основной частоте свободных колебаний ОН-групп, уменьшается и для отдельных образцов полностью исчезает [8, 9].

В результате хемосорбции алкил- или арилхлорсиланов структура силикагеля может быть значительно искажена. Измерения удельной поверхности исходного силикагеля и силикагеля, подвергнутого длитель-

ной обработке хлорметилсиланом, показывают, что доступная удельная поверхность уменьшается более чем в 10 раз [9]. По-видимому, при этом претерпевает сильное изменение и пористая структура геля в результате наращивания на его поверхности слоя, например

$$\rangle Si \langle {CH_3 \atop CH_3}$$

Для изучения в чистом виде влияния природы поверхности на адсорбцию паров следует проводить измерения адсорбции на непористых адсорбентах, либо на крупнопористых адсорбентах с одинаковой пористой структурой, относя полученные величины адсорбции к единице поверхности. Удельную поверхность необходимо определять из изотермы адсорбции паров, практически не реагирующих на химическую природу поверхности адсорбентов. В качестве такого пара часто применяется азот.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования адсорбции различных паров на метилированном крупнопористом силикагеле и на полученном из него деметилированном образце в условиях, при которых сколь-либо существенное изменение удельной поверхности было маловероятным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. В качестве исходного образца был взят крупнопористый технический силикагель марки КСК, тщательно очищенный от примесей железа и других загрязнений. Для метилирования поверхности силикагель в вакууме подвергался многократной обработке парами дихлордиметилсилана при 200°. После обработки силикагель откачивался на вакуумной установке при 100°, а затем промывался водой до отрицательной реакцию на хлор-ион. В дальнейшем мы будем обозначать символом С-1 образец метилированного таким образом силикагеля. Отдельная порция силикагеля С-1 обрабатывалась парами азотной кислоты при 200° в течение 6 час. В результате органическая составная часть поверхности окислялась, радикалы CH_3 замещались на OH-группы и метилированный силикагель, обладавший гидрофобными свойствами, становился гидрофильным. Этот образец был обозначен С-2. Величина поверхности при такой обработке, по-видимому, существенно не изменяется, в чем мы неоднократно убеждались для аналогичных случаев — регенерации и очистки силикагелей парами азотной кислоты от остаточных количеств адсорбированных ими органических веществ. О количестве гидроксильных групп, оставшихся на поверхности органозамещенного кремнезема, нельзя судить по данным диазометилирования образца [9], так как, согласно [5, 14], этот метод дает только ~30% всех OH-групп, определенных из потери в весе при прокаливании. В связи с этим оценку состава поверхности силикагелей С-1 и С-2 мы делали на основании органического анализа, проводимого параллельно определению потерь в весе при прокаливании до 1250°. Результаты анализа приведены в табл. 1. В этой же табл. 1 приведены и величины удельных поверхностей исследуемых силикагелей, определенных по низкотемпературной адсорбции паров азота методом Брунауера, Эмметта и Теллера (см. табл. 3).

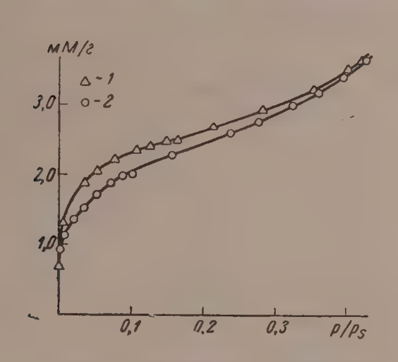
Таблица 1

Содержание структурной воды и CH_3-групп в образцах силикагелей

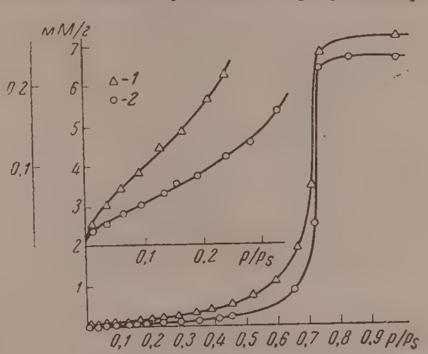
Образец	Температура предварительной обработки °C	s м²/г	CH_3 μ М/г	Структурная вода μМ/г
КСК-3	300	340	0	4,13
С-1	100	204	9,8	4,63
С-2	100	210	0	5,1

Как видно из табл. 1, деметилирование поверхности привело к некоторому возрастанию степени ее гидратации. Удельная же поверхность образца при этом изменилась всего на 3%.

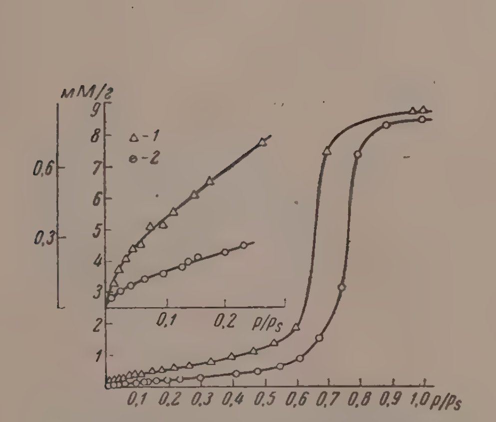
В качестве адсорбируемых веществ, так же как и в предыдущей работе [14], были выбраны азот, циклогексан, бензол и вода. Адсорбция азота при —195° определялась на объемной установке [15], адсорбция



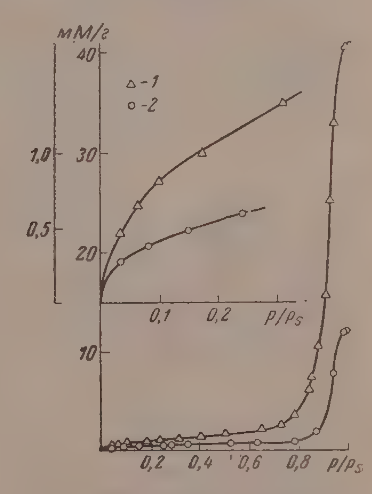
Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров азота при —195° для силикагелей: С-2 (*1*) и С-1 (*2*)



Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров циклогексана при 20° для силикагелей: С-2 (*1*) и С-1 (*2*)



Фиг. 3. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° для силикагелей: С-2 (*1*) и С-1 (*2*)



Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров воды при 20° для силикагелей: С-2 (*1*) и С-1 (*2*)

остальных веществ измерялась по методу сорбционных весов (см., например, [16]). Предварительное эвакуирование адсорбентов производилось при температуре 150°.

2. На фиг. 1—4 изображены сорбционные ветви полученных изотерм адсорбции паров азота, циклогексана, бензола и воды. Во всех случаях кривые изотерм для метилированного силикагеля С-1 расположены ниже, чем для деметилированного силикагеля С-2. Значительно меньшее различие в адсорбционных свойствах наблюдается по отношению к парам азота. Определенные по уравнению изотермы адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера (БЭТ) величины адсорбции a_m, соответствующие образованию сплошных мономолекулярных слоев азота, составляют для

силикагеля С-2 a_m=2,16 *мМ/г* и силикагеля С-1 a_m =2,08 *мМ/г*. Эти величины различаются еще меньше, и в результате удельные поверхности силикагелей С-1 и С-2 практически совпадают.

Сравнение величин предельных сорбционных объемов v_s (табл. 2) для циклогексана, бензола и воды показывает, что в случае первых двух веществ величина v_s практически мало меняется при переходе от образца силикагеля С-1 к С-2. Деметилирование поверхности силикагеля несущественно увеличивает предельный сорбционный объем образца.

Таблица 2

Предельные сорбционные объемы

Пар	C_6H_{12}		C_6H_6		H_2O	
Образец	a_s *мМ/г*	v_s *см³/г*	a_s *мМ/г*	v_s *см³/г*	a_s *мМ/г*	v_s *см³/г*
С-1	6,94	0,748	8,45	0,752	12,13	0,218
С-2	7,21	0,780	8,70	0,773	40,36	0,727

В случае же сорбции паров воды на более гидрофобном силикагеле С-1 величина предельного сорбционного объема лежит значительно ниже, чем для других веществ. То же наблюдалось ранее и при сорбции паров воды на фторированном образце силикагеля. Весьма возможно, что это различие обязано несмачиванию водой стенок пор гидрофобного силикагеля С-1.

Величины предельных сорбционных объемов циклогексана и бензола и удельных поверхностей, определенных по изотермам адсорбции азота, возрастают при переходе от образца С-1 к С-2 всего на 3—6%. Таким образом, отмеченное различие в величинах адсорбции является в основном следствием химического модифицирования поверхности. Аналогичные результаты были получены в работах [13—14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как известно [17, 18], поверхность кремнезема неоднородна и состоит из силоксановых и силаноловых участков, обладающих различной энергией адсорбции [17, 19]. Степень гидратации поверхности, определяющаяся числом свободных углов кремнекислородных тетраэдров, не связанных с объемной структурой, зависит от кристаллохимических особенностей строения поверхности образца [21], условий его обработки и других факторов [20—22]. При взаимодействии элементов гидратированной части поверхности силикагеля

```
  OH    OH
  |     |
—Si—O—Si—
  |     |
```
(I)

с мономерной или димерной молекулой диметилдихлорсилана возможно образование следующих поверхностных соединений:

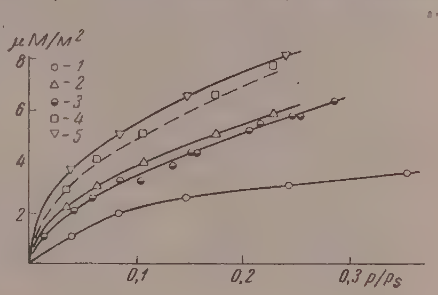
```
    CH3              CH3  CH3          CH3 CH3  CH3 CH3
    |                  \  /              \ /      \ /
CH3-Si-Cl               Si                Si——O——Si
    |                  /  \               /        \
    O                 O    O         -Si-O   Si   O-Si-
    |                 |    |                 / \
  -Si-              -Si-O-Si-
    |
   (II)               (III)                 (IV)
```

Случаи (III) и (IV) рассмотрены в работе [6].

По данным табл. 1 при переходе от исходного образца силикагеля КСК-3 к метилированному образцу С-1 содержание структурной воды для единицы поверхности не только не уменьшается, а имеет тенденцию к некоторому увеличению. Отчасти это связано с существенно более низкой температурой предварительной обработки силикагеля С-1, на поверхности которого могло остаться некоторое количество адсорбирован-

ной воды. С другой стороны, это указывает на то, что бо́льшая часть поверхности гидроксильных групп исходного силикагеля замещается на кремнеорганические радикалы по схеме (II), которая после обработки силикагеля водой вообще не приводит к изменению числа гидроксильных групп на единице поверхности.

При деметилировании силикагеля С-1, т. е. при замещении всех CH_3-групп на гидроксильные группы, содержание структурной воды увеличивается несущественно (см. табл. 1). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в процессе деметилирования поверхности силикагеля С-1 при 200° часть соседних гидроксильных групп замыкается с выделением воды и образованием силоксановых участков поверхности.



Фиг. 5. Изотермы адсорбции паров воды при 20° (величины адсорбции отнесены к единице поверхности адсорбентов) для силикагелей:

С-1(*1*), С-2(*2*), КСК-2(*3*) (удельные поверхности определены по низкотемпературной адсорбции азота). С-1 (*4*) и С-2 (*5*) (удельные поверхности определены из изотерм адсорбции воды, принимая молекулярную площадку $\omega = 26$ Å²). Пунктирная кривая изображает абсолютную изотерму адсорбции паров воды на гидратированных крупнопористых силикагелях по [24]

Исследования адсорбции паров воды на термически дегидратированных образцах кремнезема показывают, что в начальной части изотермы величины адсорбции в основном зависят от степени гидратации поверхности [20, 23—26]. При относительном давлении 0,1 эта зависимость близка к линейной [26]. Однако адсорбционные и энергетические свойства поверхности зависят не только от количества центров адсорбции, но и от их топографии на поверхности. При малых расстояниях между соседними гидроксилами последние могут взаимодействовать между собой с образованием водородной связи, энергетические свойства поверхности при этом будут понижены [19, 27, 28]. Кроме того, характер расположения ОН-групп на поверхности, обусловленной различной ориентацией поверхностных тетраэдров SiO_4, может оказывать влияние на соотношение между числом адсорбированных молекул и гидроксилов поверхности [26]. На разных стадиях заполнения поверхности молекулы воды могут образовывать с поверхностью от 1 до 4 водородных связей [29].

Как видно из фиг. 5, изотерма адсорбции паров воды на метилированном образце С-1 лежит значительно ниже соответствующей изотермы на силикагеле КСК-2, исследованном в работе [26], который обладал близкой величиной гидратации поверхности (4, 12 μM/г). По-видимому, несмотря на одинаковую концентрацию ОН-групп, их расположение на поверхности силикагеля С-1 таково, что часть из них является не активными по отношению к адсорбции воды. Аналогичное наблюдение было сделано в работе [6]. Согласно этим данным, при замещении 38% всех гидроксильных групп на метильные группы адсорбция воды в области монослоя уменьшилась в 10 раз, а изотерма адсорбции аммиака на этом образце практически совпадала с изотермой на образце, сильно дегидратированном при 800°, и по данным автора практически не содержащего ОН-групп. Дегидратация поверхности, как при помощи термической обработки, так и путем замещения части гидроксильных групп на метильные, по-видимому, приводит не только к уменьшению концентрации гидроксильных групп на поверхности, но и к изменению их топографии.

Возможно, что понижение адсорбционной способности термически дегидратированных силикагелей и переход изотермы адсорбции паров

воды из выпуклой в вогнутую [23, 25, 26] обусловлены тем, что связь молекул воды с соседними группами ОН более вероятна, чем одиночные водородные связи с редко расположенными изолированными гидроксилами [22]. Может быть в этом лежит одна из причин низкой адсорбционной способности метилированного силикагеля С-1. Часть молекул диметилдихлорсилана возможно связывается с поверхностью по схеме (II).

Таблица 3

Константы уравнения БЭТ для изученных силикагелей

Пар	Силикагель С-1			Силикагель С-2		
	a_m *мМ/г*	c	Интервал h	a_m *мМ/г*	c	Интервал h
N_2	2,08	62,6	0,05 —0,38	2,16	166	0,035—0,40
C_6H_{12}	0,144	4,26	0,125—0,32	0,279	4,25	0,08—0,27
C_6H_6	0,295	7,22	0,10 —0,40	0,632	11,1	0,07—0,35
H_2O	0,482	33,3	0,04 —0,32	1,01	22,0	0,03—0,40

на что указывает появление HCl при обработке водой откачанного в условиях высокого вакуума силикагеля С-1. В результате этого на поверхности образуются дополнительно гидроксильные группы, при близких расстояниях последние могут соединяться между собой через водородную связь, что также приведет к понижению адсорбционных свойств поверхности [19, 28]. В процессе деметилирования силикагеля CH_3-группы элементов (II) — (IV) замещаются на ОН-группы, причем часть из них, по-видимому, замыкается между собой с выделением воды и образованием силоксановых участков поверхности. Адсорбционная способность силикагеля по отношению к воде и к бензолу, связывающимися с гидроксилами при помощи акцепторно-донорного взаимодействия [30], при этом возрастает. Интересно отметить значительную чувствительность адсорбции циклогексана к изменению природы поверхности, что наблюдалось и при опытах с фторированными силикагелями [14].

Результаты предыдущего исследования [14] и данные [19, 26] указывают на то, что, несмотря на неоднородность поверхности в молекулярном масштабе и дискретность расположения центров адсорбции, уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ формально удовлетворительно описывает адсорбцию ряда веществ на таких поверхностях в обычном (0,05—0,35) или несколько суженном интервале равновесных относительных давлений. В нашем случае для всех изученных паров изотермы адсорбции на силикагелях С-1 и С-2 достаточно хорошо соответствуют уравнению БЭТ. Это позволило вычислить константы уравнения a_m и c для всех исследованных паров. В табл. 3 приведены значения констант и указаны интервалы относительных давлений $h=p/p_s$, в которых уравнение БЭТ описывает экспериментальные данные. Для всех паров, так же как и в случае фторированных образцов [14], соответствующие величинам адсорбции a_m равновесные давления

$$h_m = \frac{\sqrt{c}-1}{c-1}$$

находятся в указанных в табл. 3 интервалах применимости уравнения. Несколько выше лежат значения h_m для циклогексана. Из табл. 3 видно, что характер изменения констант a_m при переходе от силикагеля С-1 к С-2 в основном находится в соответствии с описанным выше изменением

адсорбируемости паров и является результатом химического модифицирования поверхности. Эти изменения более слабо выражены для паров азота. Для констант c указанная последовательность менее закономерна.

При определении удельной поверхности помимо неопределенности, которую вносит вычисление емкости мономолекулярного слоя a_m из уравнения БЭТ, большие затруднения представляет выбор молекулярной площадки ω в заполненном мономолекулярном слое. Последняя в значительной мере зависит от характера упаковки молекул в поверхностном слое. В работах [26, 31] было показано, что в случае адсорбции, специфичной к изменению химической природы поверхности, последняя оказывает существенное влияние на ориентацию молекул в поверхностном слое. Для оценки молекулярной площадки ω рассматриваемого пара в заполненном мономолекулярном слое, определенным по уравнению БЭТ, необходимо принять, что молекулярная площадка азота ω_{N_2} не зависит от природы поверхности. Естественно, что указанное допущение является условным. Однако, как показывают результаты предыдущих исследований [14] адсорбции Ar и N_2, при допущении постоянства ω_{N_2}, молекулярная площадка ω_{Ar} для различающихся по своей химической неоднородности поверхности фторированных и исходных силикагелей меняется не более чем на 7%. Следовательно, и обратно, если допустить, что молекулярная площадка ω_{Ar} постоянна, то в таких же пределах будет меняться и ω_{N_2}. По-видимому, с указанной точностью мы можем допустить постоянство ω_{N_2}, принимая ее в настоящем исследовании равной 16,2 Å^2. На малое влияние природы поверхности на адсорбцию паров азота в области применимости уравнения БЭТ указывает также работа [15]. Вычисленные при указанных допущениях величины молекулярных площадок для всех изученных паров приведены в табл. 4. Необходимые для вычисления константы a_m взяты из табл. 3.

Как видно из табл. 4, молекулярные площадки резко изменяются при химическом модифицировании поверхности. Молекулярная площадка в данном случае зависит не только от собственных размеров молекул, а в основном определяется концентрацией центров адсорбции на поверхности и их топографией. Последнее необходимо учитывать при определении удельной поверхности из изотерм адсорбции веществ, специфичных к химической природе поверхности адсорбента. Физическая реальность приведенных в табл. 4 величин молекулярных площадок определяется двумя обстоятельствами; первым из них является действительное соответствие вычисленных по уравнению изотермы адсорбции БЭТ констант a_m емкостям заполненных мономолекулярных слоев для изученных веществ. Второе обстоятельство связано с физической реальностью удельных поверхностей адсорбентов, в особенности с химически неоднородной поверхностью, определенных по низкотемпературной адсорбции паров азота. Оба эти момента связаны с применимостью теории полимолекулярной адсорбции БЭТ к рассматриваемым системам. В одном из последующих сообщений этой серии мы вернемся к детальному анализу и рассмотрению этих вопросов.

Таблица 4

Величины молекулярных площадок для заполненных мономолекулярных слоев

Адсорбируемое вещество	ω Å^2	
	С-1	С-2
H_2O	70	34,5
C_6H_6	114	55,2
C_6H_{12}	234	125

При формальном определении емкости монослоя a_m мы не учитываем неоднородность поверхности в молекулярном масштабе. Нельзя не согласиться с точкой зрения Курбатова, что «теория БЭТ дает при ад-

сорбции воды и других веществ, способных вступать в водородную связь, не всю поверхность, а число активных центров [32]», т. е. в нашем случае силаноловую долю поверхности. При соответствующем выборе молекулярных площадок эта величина в отдельных случаях может совпадать с поверхностью, вычисленной, например, из изотерм адсорбции паров азота. Если теперь отнести экспериментальные величины адсорбции воды к величине поверхности, вычисленной из той же изотермы, то полученные абсолютные изотермы будут сближаться и совпадать, поскольку при вычислении удельной поверхности качественное различие последней автоматически учитывается ее величиной. Если принять, согласно [22], молекулярную площадку воды в 26 Å^2, то при делении приведенных на фиг. 1 величин адсорбции на удельную поверхность, определенную из этих же изотерм, полученные абсолютные изотермы располагаются близко друг к другу (фиг. 5). Некоторое различие, по-видимому, связано с неодинаковой топографией OH-групп на поверхности этих силикагелей. На графике прерывистой линией изображена абсолютная изотерма адсорбции паров воды на гидратированных крупнопористых силикагелях, приведенная в работе [24].

ВЫВОДЫ

1. Замещение части гидроксильных групп поверхности силикагеля на метильные группы приводит к снижению его адсорбционной способности по веществам в парообразном состоянии и к существенному увеличению молекулярных площадок для заполненных мономолекулярных слоев.

2. Определение удельных поверхностей адсорбентов с химически неоднородной поверхностью, основанное на применении уравнения изотермы адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера, требует внимательного подхода к выбору адсорбируемых веществ, наименее чувствительных к химической неоднородности поверхности.

Институт физической химии
Академии наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР 70, 441 (1950).
2. H. Deuel, Kolloid. Z. 124, 164 (1951).
3. F. Runge, W. Zimmerman, J. prakt. Chem. 1, 283 (1956).
4. H. W. Kohlschütter, P. Best, G. Wizzing, Z. anorgan und allgem. Chem. 285, 236 (1956).
5. К. Д. Щербакова и К. И. Словецкая, Докл. АН СССР 111, 855 (1956).
6. W. Stöber, Kolloid. Z. 149, 39 (1956).
7. H. Deuel, R. Gentile, Helv. Chim. Acta 39, 1586 (1956).
8. А. И. Сидоров, Ж. физ. химии 30, 955 (1956).
9. K. H. Ebert, Monatsh. Chem. 88, 275 (1957).
10. К. В. Топчиева и А. П. Баллод, Докл. АН СССР, 75, 247 (1950).
11. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин и И. В. Смирнова, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 311.
12. G. Bauer, W. Stöber, Kolloid. Z. 160, 142 (1958).
13. А. В. Киселев, Н В. Ковалева, Л. Я. Королев и К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР 124, 617 (1959).
14. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 588.
15. К. Г. Красильников, В. Ф Киселев, Н. В. Капитонова и Е. А. Сысоев, Ж. физ. химии 31, 1448 (1957).
16. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Л. И. Сарахов и В. В. Серпинский, Ж. физ. химии 31, 712 (1957).
17. А. В. Киселев, Коллоидн. ж. 2, 17 (1936).
18. R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Cilicates, N. Y., 1955.

19. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и В. В. Мурина, Ж. физ. химии 33, 65 (1959).
20. А. В. Киселев, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд. МГУ, 1957, стр. 90.
21. М. М. Егоров, К. Г. Красильников и В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии 32, 2448 (1958).
22. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Ж. физ. химии 31, 2213 (1957); С. П. Жданов, там же 32, 699 (1958).
23. С. П. Жданов, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изв. МГУ, 1957, стр. 129.
24. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Ж. физ. химии 31, 1577 (1957).
25. А. В. Киселев и Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж. 19, 562 (1957).
26. М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников, Ж. физ. химии 32, 2624 (1958).
27. A. V. Kiselev, V. I. Lygin, Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, 2, London, 1957, стр. 204.
28. R. S. McDonald, J. Phys. Chem. 62, 1168 (1958).
29. Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников, Докл. АН СССР 123, 1060 (1958).
30. А. В. Киселев, Докл. АН СССР 106, 1046 (1956).
31. Л. Г. Ганиченко, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников, Докл. АН СССР 125, 1277 (1959).
32. Л. Н. Курбатов, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 223.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Л. К. ОБУХОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

О СОСТАВЕ КИСЛОТ ПРИ ОКИСЛЕНИИ Н. ДЕКАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В ряду проблем, связанных с практическим использованием окислительных превращений углеводородов, вопрос о составе смеси образующихся кислых продуктов имеет важное значение. Так, например, области применения синтетических жирных кислот, получаемых при окислении парафина, находятся в прямой зависимости от характера распределения кислот по молекулярному весу, который определяется режимом окисления. Знание детального состава продуктов окисления необходимо также с точки зрения выяснения механизма окисления, что играет определенную роль при усовершенствовании существующих и создании новых технологических процессов.

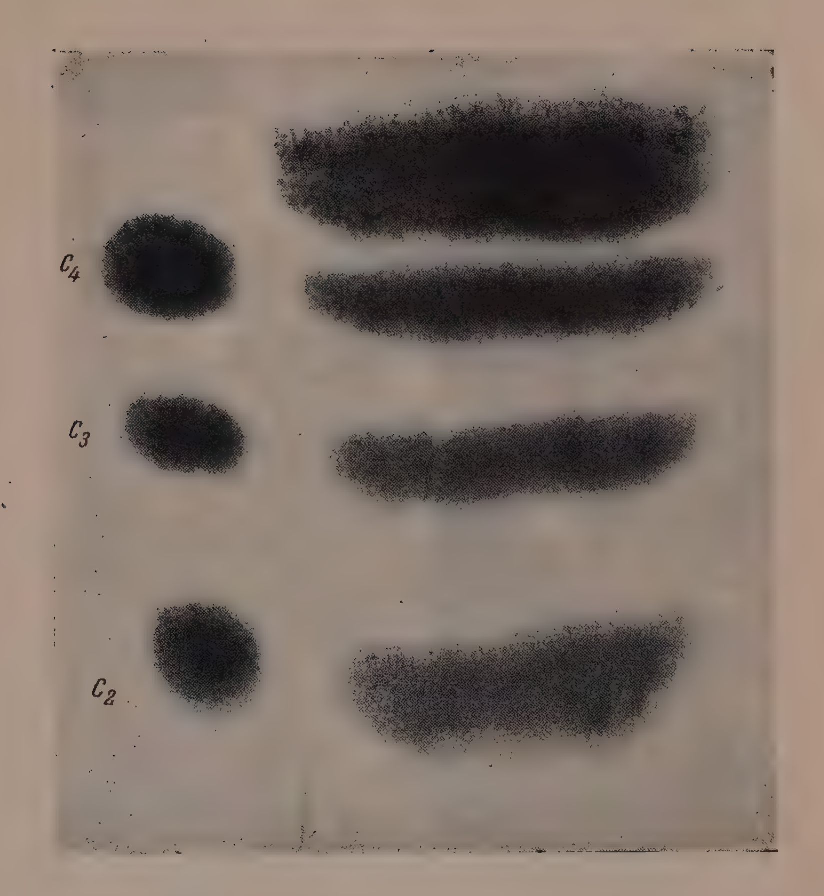
Этот вопрос в той или иной мере затрагивается практически во всех работах по окислению парафинов и смесей парафинов разных молекулярных весов, однако невысокая точность методов анализа приводит к тому, что в настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм процесса окисления, приводящего к возникновению молекулы жирной кислоты из молекулы углеводорода. Обычно приводятся лишь ориентировочные данные о составе кислой фракции, полученные препаративным путем. Чаще всего это достигается ректификацией смеси либо сырых жирных кислот, либо предварительно этерифицированных. Практически полное отсутствие представлений о кинетическом поведении кислот в ходе реакции также затрудняет решение вопроса о характере и масштабах изменений состава смеси кислот с увеличением глубины превращения.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать качественный состав смеси кислот и выявить количественные кинетические закономерности поведения индивидуальных кислот в ходе реакции. При этом должны были быть получены более детальные данные по механизму реакций жидкофазного окисления.

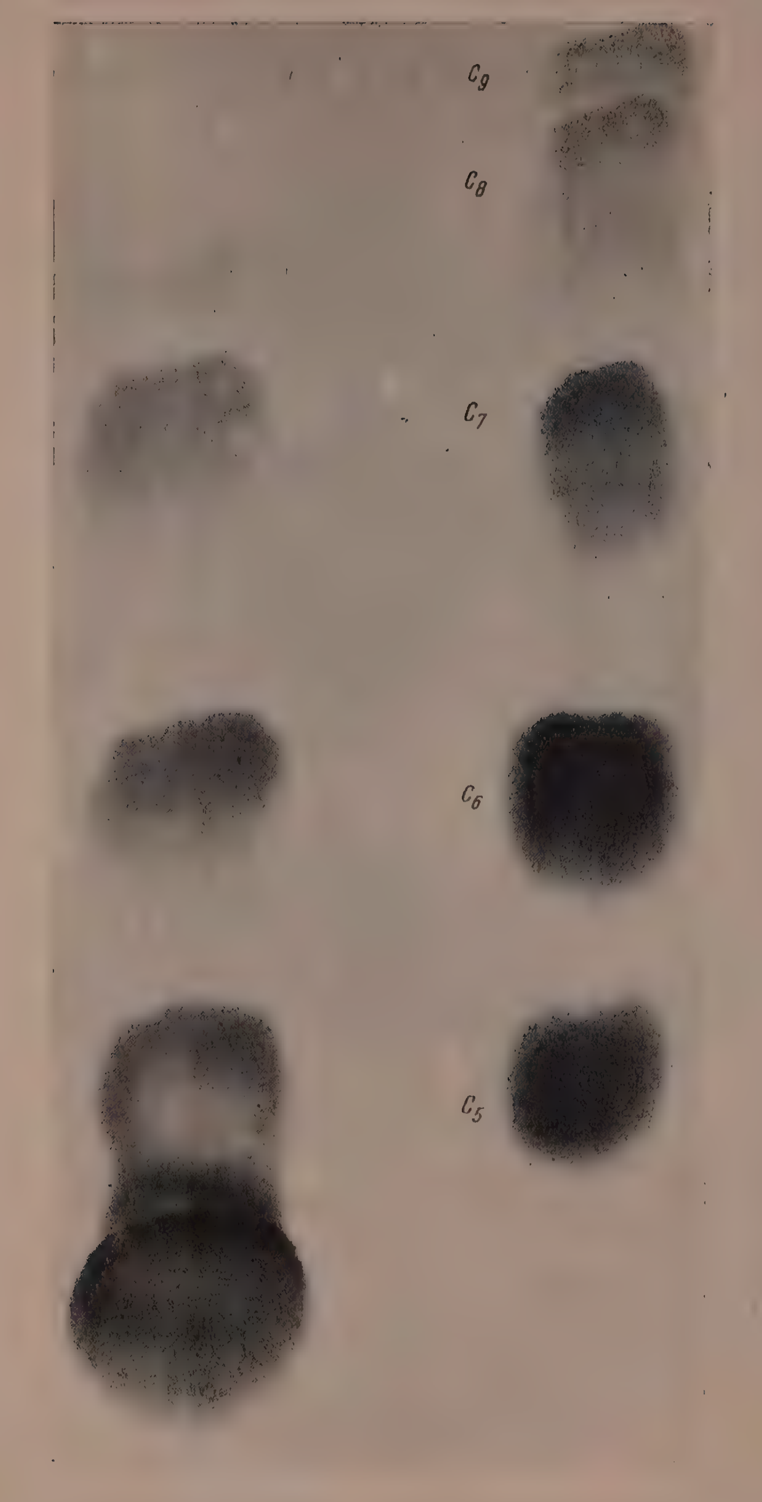
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил синтетический н.декан. Аппаратура, условия эксперимента и методы определения продуктов реакции — перекисей, карбонильных соединений, спиртов, кислот и омыляемых продуктов — описаны в работе [1]. Окисление проводилось без катализатора в струе кислорода при температуре 140°.

Была разработана специальная методика выделения фракции свободных кислот и анализа ее на индивидуальные компоненты [2, 3]. Свободные кислоты, суммарное содержание которых в пробе определялось предварительным титрованием 0,1 N спиртовым раствором NaOH посредством двукратной перегонки с паром (первый раз после осаждения кислот $NaHCO_3$ и второй раз — из кислой среды), переводились количественно в раствор бензола и далее метилировались диазометаном. Рас-



Фиг. 1. Хроматографическое разделение смеси низших жирных кислот: слева — стандартная смесь кислот C_2–C_4; справа — смесь низших кислот из опыта 4,5 часа окисления



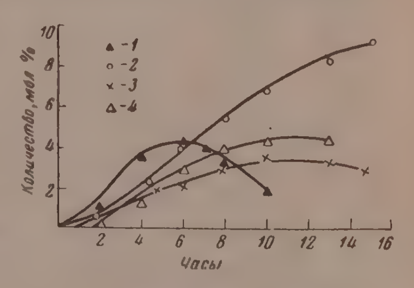
Фиг. 2. Хроматографическое разделение смеси высших жирных кислот:

справа — стандартная смесь кислот C_5—C_9; слева — смесь кислот из опыта 4,5 часа окисления

твор метиловых эфиров кислот использовался для получения гидроксамовых производных, а последние идентифицировались хроматографически на бумаге.

Для разделения смеси кислот от муравьиной по масляную использовалась система: н.бутанол—вода—уксусная кислота (40 *мл* : 50 *мл* : 2,5 *мл*) для разделения смеси кислот от C_5 и выше до C_{10} — система бензол — вода — муравьиная кислота (1 : 1 : 1). Для идентификации и количественного определения компонентов смеси кислот достаточно было такого количества оксидата, который содержал в сумме $10—15 \cdot 10^{-4}$ *M* кислот. Все стадии анализа были строго стандартизованы, что позволяло получать воспроизводимые результаты. Кроме того, критерием точности работы служил баланс по сумме кислот, который сходился, как правило, с точностью 5—8%. О четкости разделения стандартной смеси кислот и смеси кислот, возникающей при окислении н.декана, можно судить по приведенным на фиг. 1 и 2 фотографиям хроматограмм. Для количественного определения содержания кислот Fe-гидроксамовые комплексы переносились с бумаги в раствор $Fe(ClO_4)_3$, оптическая плотность которого измерялась при 510 mμ на спектрофотометре СФ-4.

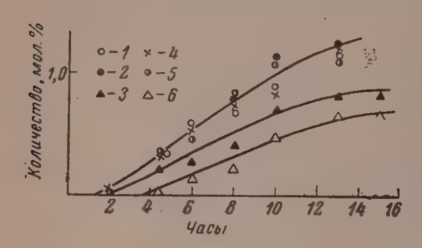
Поскольку в смеси кроме монокарбоновых могли присутствовать еще окси- и кетокислоты, были разработаны специальные методы их определения. Обычные методы определения оксикислот (по растворимости смеси кислот в петролейном эфире) не могли считаться достаточными, так как они предусматривают операции с большими количествами вещества. Для определения оксикислот в смеси с монокарбоновыми был использован следующий прием. Сухой осадок смеси Na-солей кислот ацетилировался в герметически закрытом сосуде CH_3COCl в течение полутора часов. После разложения избытка CH_3COCl водой (2 *мл*), образовавшееся ацетильное производное экстрагировалось 20 *мл* серного эфира, предварительно очищенного кипячением с 20%-ным водным раствором NaOH. Эфирный экстракт обрабатывался далее раствором NH_2OH в метаноле; после часового стояния при комнатной температуре количество получившейся ацетилгидроксамовой кислоты определялось колориметрически по реакции с $Fe(ClO_4)_3$. Градуировка была выполнена по α-оксиизокапроновой кислоте. Граница чувствительности метода $0,5 \cdot 10^{-5}$ *M* оксикислоты в пробе. Определение кетокислот осуществлялось реакцией с 2,4-динитрофенилгидразином в среде HCl. Реакция очень чувствительна, качественно можно определить наличие кетокислоты при содержании ее в пробе, равном $1 \cdot 10^{-7}$ *M*. В качестве стандартного вещества использовалась пировиноградная кислота.



Фиг. 3. Кинетические кривые накопления основных продуктов окисления: 1 — перекисей; 2 — кислот; 3 — спиртов; 4 — карбонильных соединений

На фиг. 3 представлены кинетические кривые накопления основных продуктов окисления — перекисей, карбонильных соединений, спиртов и кислот; они дают представление об общем ходе процесса. Характерным является то, что продукты более глубокого окисления, т. е. кетоны, спирты и кислоты, образуются в заметных количествах с самого начала реакции с соизмеримыми скоростями. Торможение образования спиртов и кетонов наступает несколько раньше, чем для кислот. Все кинетические кривые для всех трех продуктов однотипны. Исключением является кинетическая кривая образования гидроперекисей, имеющая отчетливый максимум, что является вполне естественным, поскольку гидроперекиси выступают в качестве промежуточных продуктов окисления.

Из рассмотрения хроматограмм могут быть сделаны следующие качественные выводы по поводу состава кислот. Весьма важно, что в смеси кислот отсутствует кислота C_{10}, т. е. той же длины цепи, что исходный углеводород, образование которой в реакции теоретически вполне возможно; кроме того, высокомолекулярные кислоты C_9 и C_8 и муравьиная кислота присутствуют только в виде следов. Таким образом, кислые продукты состоят в основном из смеси низкомолекулярных кислот и кислот среднего молекулярного веса. Кинетические кривые образования индивидуальных кислот (фиг. 4) были получены следующим образом. На определенной стадии процесса отбиралась проба оксидата и анализировалась описанным выше способом на содержание индивидуальных кислот в смеси. Анализ кинетического поведения в ходе реакции индивидуальных кислот приводит к следующему заключению. Кинетический характер кривых не меняется с увеличением глубины превращения и не зависит от молекулярного веса кислоты. Обращает на себя внимание тот факт, что кислоты от уксусной по валериановую образуются практически в одинаковых количествах, масштаб накопления капроновой кислоты (C_6) несколько ниже, кислота же C_7 образуется в количествах, примерно в 2 раза меньших, чем все остальные кислоты. Относительные же количества кислот остаются практически постоянными во всем исследуемом интервале времени.



Фиг. 4. Кинетические кривые накопления индивидуальных кислот: 1 — уксусной; 2 — масляной; 3 — капроновой; 4 — пропионовой; 5 — валериановой; 6 — энантовой

Таблица 1

Состав смеси кислот, полученной окислением н. декана при 140°

Время реакции в часах	Сумма кислот мол. %	Состав мол. %			Количество монокарбоновых кислот % от суммы кислот
		кетокислот	оксикислот	монокарбоновых кислот	
4,5	2,40	0,08	0,36	1,96	82
6	4,20	0,20	0,56	3,44	82
8	5,60	0,30	0,60	4,70	84
10	6,92	0,20	0,74	5,98	85
13	8,20	0,36	0,58	7,26	88
15	9,40	0,42	0,85	8,13	86

В отношении функционального состава смеси кислот из данных анализа, приведенных в табл. 1, вытекает, что отношение между кетокислотами, оксикислотами и монокарбоновыми кислотами остается в ходе процесса неизменным. Количество окси- и кетокислот не превышает 18% от всей суммы кислот, образующихся при окислении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Состав смеси кислот, накапливающихся при окислении углеводородов, принципиально может зависеть не только от механизма тех стадий, которые приводят к возникновению молекулы кислоты, но и от вторичных процессов окисления, которым, возможно, подвергается в ходе реакции сама кислота. Известно, что способность к окислению жирных кислот очень резко возрастает с увеличением молекулярного веса кислоты. Цернер [4], исследуя окисление стеариновой кислоты, нашел, что она доволь-

но легко окисляется при 115° и при наличии катализатора, давая преимущественно низкомолекулярные кислоты. В тех же условиях кислоты более низкомолекулярные (C_{12} и H_{14}) почти не обнаруживают наличия продуктов окисления, а кислоты C_8 не изменяется совсем. Аналогичные выводы делает и Маннес [5], сравнивая способность к окислению мыловаренных кислот C_{12}—C_{18} и кислот (предпогона» (C_6—C_9).

В нашем случае условия окисления были более жесткими (140°), что могло способствовать окислительной деструкции кислот. Чтобы проверить, имеют ли место в наших условиях вторичные процессы выгорания кислот, мы проделали следующий опыт. В начальный момент реакции вводился большой избыток (1,6 мол.%) каприловой кислоты, которая сама по себе в ходе окисления накапливается в количествах, пренебрежимо малых. Мы проследили за поведением сделанной добавки в ходе окисления. Проведя анализ кислой фракции после 2,5 и 10 час. окисления, мы не обнаружили никакого заметного уменьшения количества введенной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Содержание каприловой кислоты в смеси кислот

Время окисления в часах	0	2	5	10
Содержание кислоты C_8 мол. %	1,60	1,56	1,72	1,60

Таким образом, несмотря на то, что добавленная кислота находилась в течение 10 час. в зоне активно развивающихся процессов окисления, она не была вовлечена в реакцию. Анализируя далее смесь кислот, полученных в такой реакции, мы не нашли никаких отклонений в составе смеси по сравнению с окислением чистого н.декана. На основе этих фактов можно прийти к выводу, что найденное распределение по индивидуальным компонентам в смеси кислот, образующихся при окислении углеводорода C_{10}, не осложнено процессами выгорания. На первый взгляд этому утверждению противоречит наличие в смеси некоторого количества, хотя и незначительного, окси- и кетокислот, происхождение которых за счет вторичных процессов окисления жирных кислот считается само собой разумеющимся. Возможно, что такое предположение и может оправдываться в случае высокомолекулярных кислот, однако в наших условиях оно полностью исключается. Относительно строения и молекулярного веса тех оксикислот, которые находятся в анализируемой смеси, можно сделать следующее заключение. Это безусловно низкомолекулярные α-оксикислоты (летучи с водяным паром, не дают лактонов), по всей вероятности смесь оксикислот C_3 и C_4. На свежепроявленной хроматограмме в промежутках между кислотами уксусной и пропионовой, пропионовой и масляной можно видеть следы некоторых кислот, очень быстро исчезающие (на фотографии они уже не видны). Можно предположить, что в качестве таких кислот могут выступать оксипропионовая и оксимасляная кислоты. Дело в том, что наличие группы OH в молекуле кислоты снижает величину R_f по сравнению с соответствующей жирной кислотой в тех системах растворителей, которыми мы пользуемся для проявления наших хроматограмм [6]. Вопрос о том, каково именно происхождение окси- и кетокислот при окислении н.декана, заслуживает специального рассмотрения и здесь не обсуждается.

В ряде работ [7, 8] на примере окисления углеводородов среднего молекулярного веса — н.гептан, н.декан, н.додекан — было показано, что получающиеся на неглубоких стадиях превращения перекисные, карбонильные соединения и спирты представляют собой эквимолекулярные смеси всех теоретически возможных вторичных гидроперекисей, вторичных спиртов и кетонов, сохраняющих углеродный скелет исходного углеводорода. На основе этих фактов дается вывод о том, что первичное

внедрение кислорода в молекулу углеводорода происходит равновероятно по всем вторичным CH-связям. Наиболее распространенным представлением о механизме образования кислот при окислении углеводородов в жидкой фазе является в настоящее время предположение об α-пероксидации кетонов, осуществляющейся согласно схеме

$$RCH_2C(=O)-CH_2CH_2R_1 \xrightarrow{O_2} RCH_2C(=O)-CH(OOH)-CH_2R_1 \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH_2C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}C-CH_2R_1 \xrightarrow{O_2} R_1CH_2C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$$

и приводящей к образованию двух молекул кислоты из молекулы кетона. Довольно четко это было показано на примере циклических кетонов (циклогексанон, тетралон) [9].

Однако полученные нами результаты не согласуются с этой точкой зрения. Если бы окисление деканонов, наличие которых в смеси продуктов реакции можно считать доказанным, действительно осуществлялось только по атому, находящемуся в α-положении относительно карбонила, то мы должны были бы получить равные в молекулярном отношении количества кислот, например уксусной и каприловой (C_2 и C_8), пропионовой и энантовой (C_3 и C_7) и т. д. Мы же наблюдали преобладание в смеси кислот низкомолекулярных. Такая картина не может быть объяснена вторичными процессами, ибо в наших условиях исключается, как было показано, выгорание кислот. Для детального решения вопроса о механизме возникновения кислот при окислении жидких парафинов, нам кажется, необходимым произвести более подробные исследования окислительного превращения предшественников кислоты — кетонов и спиртов, именно на примере достаточно высокомолекулярных соединений, имеющих длинный углеводородный радикал.

ВЫВОДЫ

1. Исследован состав образующейся смеси кислот и кинетическое поведение отдельных кислот при окислении н.декана в жидкой фазе.
2. Показано отсутствие выгорания высших кислот в процессе окисления.
3. Установленное распределение кислот не находит объяснения в рамках принятых в настоящее время представлений и требует более глубокого изучения механизма отдельных стадий сложного процесса окисления, приводящих к возникновению кислот.

Институт химический физики
Академии наук СССР

Поступило
15.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и М. Н. Эмануэль, Ж. физ. химии 29, 710 (1955).
2. Л. К. Обухова, Ж. аналит. химии 11, 193 (1956).
3. Л. К. Обухова, Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе», Изв. АН СССР, М., 1959, стр. 249.
4. E. Zerner, Chem. Z. 54, 257 (1930).
5. L. Mannes, Chemie 57, 6 (1944).
6. E. R. Reichl, Monatsh. Chem. 86, 69 (1955).
7. W. Pritzkow, Angew. Chem. 67, 399 (1955).
8. J. N. Benton, M. M. Wirth, Nature 171, 269 (1953).
9. W. Langenbeck, W. Pritzkow, Chem. Techn. 4, 391 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

В. Н. ВАСИЛЬЕВА, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Е. Н. ГУРЬЯНОВА и К. А. КОЧЕШКОВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Органические соединения лития приобрели большое значение для синтетической органической химии; они находят широкое применение при синтезе многочисленных классов органических и металлоорганических соединений. В последнее время как сами литийорганические соединения, так и продукты их взаимодействия с другими соединениями металлов, например, с $TiCl_4$, нашли применение как катализаторы при процессах полимеризации. Это обстоятельство вызвало повышенный интерес к подобного рода соединениям, некоторые сведения о структуре которых можно получить, изучая полярные свойства компонентов. Имеющиеся в настоящее время сведения о полярности связи углерод — литий весьма скудны и противоречивы. С этой точки зрения измерение дипольных моментов литийорганических соединений и определение полярности связи C—Li представляет несомненный интерес.

Дипольные моменты этил- и бутиллития измерялись ранее [1, 2] в бензоле. Как указывают сами авторы, полученное ими значение 0,86 *D* для этиллития и 0,97 *D* для бутиллития относится не к мономерным молекулам, а к ассоциированным; это вполне согласуется с имеющимися в литературе криоскопическими данными [3, 4] и спектроскопическими данными [5, 6] об ассоциации этих соединений в бензоле.

Из спектроскопических данных [5, 6] известно, что литийорганические соединения значительно меньше ассоциированы в гексане, чем в бензоле. Исходя из этого, мы измерили дипольные моменты этиллития, н. пропиллития, н. бутиллития, н. амиллития и н. додециллития в гексане, причем измерения производились при возможно малых концентрациях, когда вероятность ассоциации мала, и при тех значениях концентраций, при которых была обнаружена ассоциация криоскопическим методом.

Все эти соединения являются крайне нестойкими, поэтому синтезы их, приготовление растворов и измерения дипольных моментов проводились в атмосфере чистого аргона. Растворы литийорганических соединений получались однотипно. В литровую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником (соединенным трехходовым краном с проходящим током аргона), термометром, сифоном и боковым отводом с краном, наливают 500 *мл* сухого н. гексана и прибавляют лития (мелко нарезанный в камере под аргоном) на 2,5 *г* больше, чем требуется по расчету. Раствор быстро доводят до кипения, и в течение 3—4 час. прибавляют по каплям при перемешивании 0,3—0,5 *М* хлористого алкила, разбавленного 50—100 *мл* н. гексана. Затем прибавляют еще 1—2 *г* лития и кипятят раствор при перемешивании в течение 4—5 час. Выход RLi 87—95%. Полученный раствор сифонируют давлением аргона и фильтруют в градуированный сосуд. Прозрачный раствор литийорганического соединения или набирают пи-

петками, заполненными аргоном, или сифонируют давлением аргона в мерные сосуды с гексаном. Исходный раствор (25, 50, 100 *мл*) вливают в такое количество гексана, чтобы общий объем раствора достигал определенной величины (150—200 *мл*). Полученные растворы тщательно перемешивают и пипеткой, заполненной аргоном, переносят необходимое количество раствора в заполненные аргоном ампулы.

Таблица 1

c	ε	*d*	*c*	ε	*d*
Измерения в гексане при 25°					
Этиллитий			н. Амиллитий		
	1,8783	0,6618	0	1,8765	0,6618
0,12	1,8794	0,6618	0,13	1,8765	0,6633
0,19	1,8799	0,6618	0,28	1,8794	0,6650
0,27	1,8812	0,6619	0,42	1,8806	0,6665
0,37	1,8820	0,6619	0,52	1,8819	0,6677
0,62	1,8846	0,6621	0,66	1,8838	—
н. Бутиллитий					
0	1,8790	0,66210	0,29	1,8816	
0,13	1,8810	—	0,36	1,8822	0,6624
0,26	1,8820	0,6623			
Измерения в бензоле при 25°					
Этиллитий					
0	2,2714	0,8698	0,30	2,2747	—
0,094	2,2727	—	0,49	2,2772	0,8703
0,20	2,2743	0,8700			

Концентрацию раствора определяют титрованием; для этого пробы раствора от 10 до 25 *мл* выливают в н. гексан, разлагают спиртом, добавляют воду и титруют при энергичном перемешивании 0,1 *N* серной кислотой. Раствор этиллития в гексане или бензоле готовился из навески чистого этиллития. Этиллитий получался в атмосфере аргона из хлористого этила и лития в среде криоскопического бензола, выделялся в кристаллическом виде и перекристаллизовывался из гексана.

Дипольные моменты измерялись в гексановых растворах при 25° методом биений. Результаты измерений в интервале концентраций 0,094—0,66 мол.% приведены в табл. 1 и 2; в интервале концентраций 0,6—7,5 мол. % — в табл. 3. В таблицах приняты следующие обозначения: *c* — концентрация растворенного вещества в молярных процентах; ε — диэлектрическая постоянная раствора; *d* — плотность раствора; P_∞ — молекулярная поляризация вещества при бесконечном разбавлении. Экстраполяция молекулярной поляризации к бесконечному разбавлению проводилась по методу Хедестранда; P_E — электронная поляризация вещества, принятая равной молекулярной рефракции для *D* — линии натрия, вычислялась по аддитивной схеме. Рефракция лития принята 1,17 *см*³. Дипольный момент μ вычислялся по формуле:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_\infty - P_E)T}\ .$$

Как следует из табл. 1, для всех измеренных нами соединений в гексане в интервале концентраций: 0,12—0,62 мол.% для этиллития, 0,13—0,36 мол.% для бутиллития, 0,13—0,66 мол.% для амиллития, зависимость диэлектрической постоянной раствора от концентрации прямолинейная. Вычисленный из экспериментальных данных дипольный

Таблица 2

Соединение	Раствори-тель	Концентрация мол. %	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
Этиллитий	Гексан	0,12 —0,62	36,4	11,5	1,1
	Бензол	0,094—0,49	26,9	11,5	(0,87)
н.Бутиллитий	Гексан	0,13 —0,36	44,4	20,7	1,1
н.Амиллитий	»	0,13 —0,66	48,8	25,4	1,1
н.Додециллитий	»	1,0 —5,7	77,7	57,6	(0,99)

момент μ во всех трех случаях равен 1,1 D. Из прямолинейной зависимости диэлектрической постоянной раствора от концентрации, а также из постоянства значения дипольного момента для трех соединений следует, что в данном интервале концентраций мы имеем дело с мономерными молекулами и полученное нами значение дипольного момента 1,1 D для этил-, бутил- и амиллития относится к моменту мономера. При измерении диэлектрической постоянной растворов алкиллития в гексане при более высоких концентрациях (табл. 3) наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости, наиболее ярко выраженное для раствора этиллития в интервале концентраций 0,62—3,27 мол.%. По-видимому, отклонение от прямолинейной зависимости и уменьшение дипольного момента этиллития с ростом концентрации вызвано ассоциацией молекул с образованием комплексов, что хорошо согласуется с криоскопическими данными [3, 4] и данными по инфракрасным спектрам [5]. С увеличением длины цепи алифатического радикала от этила до амила, как и следовало ожидать, степень ассоциации алкиллитиевых соединений уменьшается. Так, в растворах пропил, бутил- и амиллития существует взаимодействие при концентрациях выше 2 мол. %, а кажущееся значение дипольного момента додециллития 0,99 D очень близко к значению дипольного момента мономерных молекул. Влияние удлинения алифатических радикалов на поведение алкиллитиевых соединений в растворах будет предметом дальнейших наших исследований.

Таблица 3

c	ε	d	c	ε	d
Этиллитий			**н.Амиллитий**		
0	1,8784	0,6618	0	1,8820	0,6618
0,62	1,8821	0,6621	1,63	1,8930	0,6636
1,78	1,8892	0,6627	3,23	1,9063	0,6655
2,55	1,8924	0,6631	4,45	1,9098	0,6670
3,27	1,8951	0,6636	6,04	1,9239	0,6688
3,63	1,8950	—	7,53	1,9363	0,6705
н.Пропиллитий			**н.Додециллитий**		
0	1,8797	0,6637	0	1,8790	0,6642
1,28	1,8874	0,6644	1,01	1,8870	0,6650
2,68	1,8942	0,6652	1,99	1,8953	0,6685
3,90	1,9014	0 6659	2,89	1,9091	0,6715
5,06	1,9078	0,6664	3,91	1,9189	0,6728
6,44	1,9163	0,6674	4,85	1,9293	0,6759
			5,71	1,9391	0,6788
н. Бутиллитий					
0	1,8767	0,6623	2,89	1,8921	0,6642
0 78	1,8803	0,6626	4,77	1,9044	0,6656
1 43	1,8860	0,6635	6,85	1,9157	0 6674

Таким образом, измерения зависимости диэлектрической постоянной от концентрации алкиллитиевых соединений в гексане дало возможность определить дипольный момент мономерных молекул при низких, концентрациях, обнаружить ассоциацию при концентрациях 0,6—6,0 мол. % и показать, что степень ассоциации молекул зависист от строения алифатического радикала.

Поведение алкиллитиевых соединений в бензольных растворах отличается от поведения последних в гексане. Как уже указывалось выше, Роджерс и Броун [2] отнесли полученное ими значение дипольного момента 0,86 D для этиллития в бензоле в интервале концентраций 2—6 мол. % не к мономерным молекулам, а к ассоциированным. Однако благодаря равновесию между мономерными молекулами и ассоциированными диэлектрическая постоянная раствора не была бы линейной функцией концентрации, как это наблюдали авторы. Мы измерили дипольный момент этиллития в бензоле при 25° в интервале концентраций 0,094—0,49 мол. % и получили значение кажущегося момента 0,87 D, близкое к значению, полученному Роджерсом и Броуном. По-видимому, в бензольных растворах этиллитий образует устойчивые комплексы и при достаточно низких концентрациях. Данные по инфракрасным спектрам [5] указывают, что относительное количество мономерных молекул этиллития в бензоле мало даже в сильно разбавленных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты этил, н.бутил- и н.амиллития в гексане. Найдено значение $\mu = 1{,}1$ D.
2. Алкиллитиевые соединения ассоциированы как в гексановых, так и в бензольных растворах.
3. Степень и характер ассоциации зависят от строения алифатического радикала и от природы растворителя.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
7.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. T. Rogers, A. Joung, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2748 (1946).
2. M. T. Rogers, T. L. Brown, J. Phys. Chem. **61**, 366 (1957).
3. F. Hein, H. Schramm, Z. phys. Chem. **151**, 234 (1934).
4. К. Б. Пиотровский и М. П. Ронина, Докл. АН СССР **115**, 4, 737 (1957).
5. А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 120.
6. А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков. Докл. АН СССР **123**, 117 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Ю. П. ЕГОРОВ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АТОМА КРЕМНИЯ НА ЧАСТОТУ ВАЛЕНТНОГО ПОЛНОСИММЕТРИЧНОГО КОЛЕБАНИЯ Si—C В СПЕКТРАХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование спектров комбинационного рассеяния различных классов кремнеорганических соединений привело нас к выводу [1—3], что алкил- и алкенильные радикалы, присоединенные к атому Si, не оказывают существенного влияния друг на друга. Атом Si является своего рода барьером, препятствующим их взаимодействию. Это проявляется, например, в высокой характеристичности колебательных частот и интенсивности соответствующих линий, относящихся к отдельным радикалам или связям [1—3]. По-видимому, следствием этих свойств атома Si является нечувствительность частоты полносимметричного валентного колебания ν(Si—C) к массе радикала, как это показывает опыт. Поскольку частота ν(Si—C) тем не менее в разных соединениях различна, логично предположить существование зависимости между природой радикала R_i, т. е. состоянием электронной оболочки каждой из связей Si—C, и частотой ν(Si—C). В настоящей работе мы исследуем эту зависимость, представляющую большой интерес, так так, с одной стороны, она позволяет уточнить область расположения частот ν(Si—C), которая в ряде случаев еще спорна [3], а с другой стороны, получить количественную характеристику внутримолекулярного влияния различных радикалов R_i на электронную оболочку атома кремния.

В литературе имеются данные о наличии зависимости такого рода для некоторых классов химических соединений. Белл, Хейслер и другие [4] рассматривали влияние заместителей на частоту валентного колебания ν(P=O) в тетраэдрической молекуле

$$\begin{array}{c} X \\ | \\ Y\text{—}P\text{=}O \\ | \\ Z \end{array}$$

и обнаружили, что эта частота не зависит от массы, заместителей X, Y и Z, но является линейной функцией суммы их электроотрицательностей (ЭО). Авторы нашли эмпирическую формулу, позволяющую предсказывать частоту ν(P=O) в различных молекулах. Исходя из найденной формулы, они определили так называемые «групповые ЭО» или «константы сдвига» частоты ν(P=O) для многих радикалов. Подобного же рода соотношение, но между частотой ν(C=O) в молекулах

$$\begin{array}{l} X \diagdown \\ \quad\;\; C\text{=}O \\ Y \diagup \end{array}$$

и суммой ЭО X и Y, было установлено Кегерайзом [5]. Однако согласие с опытными данными в этой работе значительно хуже, чем у Белла [4]. Белламі [6] изучал влияние индукционного и мезомерного эффектов на положение частот колебаний, не зависящих от влияния масс. Он пришел к выводу, что для неплоской тетраэдрической молекулы

$$\begin{array}{c} X \\ | \\ Y\text{—}P\text{=}O \\ | \\ Z \end{array}$$

[4] мезомерный эффект исключается, и поэтому групповые ЭО в этом случае являлись мерой чисто индукционного эффекта радикалов. В плоских молекулах $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$ [5] может иметь место осложняющий картину мезомерный эффект и найденные в работе [5] групповые ЭО являлись мерой обоих эффектов. Уилмсхёрст [7], исследуя зависимость деформационных колебаний метильной и силильной групп в молекулах CH_3—X и SiH_3—X от природы галогена X, обнаружил, что квадрат частоты симметричного деформационного колебания в группах CH_3 и SiH_3 линейно связан с ЭО атома X. Так как эффекты сопряжения для подобного типа молекул исключаются, автор предлагает определять эффективную ЭО радикалов, исходя из опытных значений частот деформационных колебаний группы CH_3 в молекулах типа CH_3—X. К сожалению, полученный им таким путем ряд ЭО противоречит общепринятым представлениям, так как, например, группы NH_2 и OH оказались более электроотрицательными, чем Cl и NO_2.

В литературе до сих пор не существует единой точки зрения на область расположения частот ν(Si—C) [3]. Некоторые авторы указывают область 600—700 *см*$^{-1}$, другие — 800 *см*$^{-1}$ и выше. Для простейших молекул, например $Si(CH_3)_4$, надежно установлено [8, 9], что полносимметричное колебание ν(Si—C) имеет частоту 595 *см*$^{-1}$. Столь же надежным является отнесение частот ν(Si—C) в метилхлорсиланах [9—11]. В более сложных кремнеорганических соединениях отнесение частот проводилось или по аналогии с более простыми молекулами или, в известной мере, произвольно и ненадежно. Следует заметить, что в работах [12—13] обращалось внимание на связь частоты ν(Si—C) с природой заместителей, хотя эта зависимость и не исследовалась.

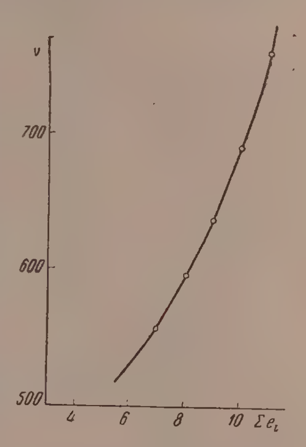
Сопоставление спектров различных соединений типа $Si(R_1R_2R_3R_4)$, R_i — алифатические группы, имеющихся в литературе и главным образом полученных нами в последнее время, приводит к выводу, что симметричная частота ν(Si—C) расположена в области 500—700 *см*$^{-1}$. Эту частоту обычно нетрудно идентифицировать в спектре, так как она интенсивна и поляризована. Особенно эта линия интенсивна, когда в соединении содержится, по меньшей мере три однотипных простых радикала (CH_3, C_2H_5). Поскольку эта линия во много раз интенсивнее других линий, наблюдающихся в этой области, можно предположить, что форма нормального колебания, соответствующего данной частоте, связана, с максимальным изменением эллипсоида поляризуемости остова

$$\begin{matrix} & C_{(1)} & \\ & | & \\ C_{(3)}- & Si & -C_{(2)} \\ & | & \\ & C_{(4)} & \end{matrix}$$

, т. е. рассматриваемая частота является пульсационной. При такой форме колебания происходит одновременное изменение всех связей Si—C, и, следовательно, частота такого колебания определяется некоторыми суммарными величинами квазиупругих постоянных отдельных связей. Замена хотя бы одного радикала на радикал другого строения вызывает перераспределение электронной плотности в оболочке атома Si, что, в свою очередь отражается на положении частоты полносимметричного колебания. Как показывает опыт, более электроотрицательные радикалы повышают частоту ν(Si—C), менее электроотрицательные — ее понижают. Накопление одинаковых радикалов у атома Si вызывает в смещении частоты соответствующий суммарный эффект.

Приведенные рассуждения и данные о поведении частоты (Si—C) позволили нам искать зависимость между природой радикалов и величиной этой частоты по пути, аналогичному работам [4—7]. Обратившись к простейшим соединениям-метилхлорсиланам $(Cl_{4-n})Si(CH_3)$,

[$n=0$, 1, 2, 3, 4], для которых ν(Si—C) определены надежно, а ЭО атома хлора общепринята за 3,0 (по Паулингу здесь и далее), мы получали графическую зависимость, изображенную на фиг. 1, положив для группы —CH_3, в согласии с работой [4], эффективную ЭО, равную 2,0. Следуя традиции работ [4—7], мы употребляем термин «эффективная электроотрицательность (эфф. ЭО) радикала», хотя, по нашему мнению, он не совсем удачен в описании наблюдаемого здесь явления. Знакомство с работами по этому вопросу (см., например, обзор [14]) показывает, что величина ЭО даже для таких простых атомов, как углерод, варьируется от 2,5 до 2,63, а для других атомов — еще больше. По-видимому, еще нет метода однозначной оценки величины ЭО, зависящей, как показывают специальные исследования, от состояния электронной оболочки определяемого атома, от природы связи этого атома с соседним атомом и т. п. Нетрудно понять, насколько осложняется этот вопрос при определении ЭО радикала, где проявляются внутримолекулярные взаимодействия связей, стерические факторы и другие эффекты. Поэтому мы понимаем под термином «эфф. ЭО» количественное выражение суммарного влияния радикала (атома) на электронную оболочку атома кремния, вызывающее изменение упругих постоянных связей Si—C. Напомним, что связь Si—C на ~13% ионная [15].



Фиг. 1. Графическая зависимость суммы эфф. ЭО радикалов и ν(Si—C)

На фиг. 1 по оси абсцисс отложены суммы эфф. ЭО радикалов, присоединенных к атому Si, по оси ординат — частоты ν(Si—C). Изображенная на фигуре зависимость хорошо описывается формулой

$$\nu = \frac{1655}{\sqrt{15,77 - \Sigma e_i}}, \qquad (1)$$

где ν — частота полносимметричного валентного колебания ν(Si—C) в $см^{-1}$; Σe_i — сумма эфф. ЭО четырех заместителей у атома Si. Оказывается, что формула (1) справедлива не только для метилхлорсиланов, но и для других классов кремнеорганических соединений, помещенных ниже в табл. 2 и 3. Зная эфф. ЭО некоторых заместителей (Cl, CH_3) и оперируя экспериментальными значениями полносимметричной частоты ν(Si—C) для молекул с различными комбинациями радикалов у атома Si, мы вычислили для них величины эфф. ЭО (см. табл. 1).

Из табл. 1 виден сложный характер зависимости между строением радикала и величиной его эфф. ЭО. Пока затруднительно сделать какие-либо окончательные выводы по поводу связи строения радикала с его ЭО, но несомненно одно — полученные значения эфф. ЭО в основном согласуются с порядком, принятым в литературе [16] $Cl > Br > C_6H_5 > OCH_3 > CH_3 > C_2H_5 > i\text{-}C_3H_7$, и результатами работы Белла [4]. Наибольшее отклонение от принятой величины мы получили для радикала бензила (CH_2—C_6H_5) — 2,29 вместо ожидаемого 1,2—1,3 [14]. Возможно это объясняется тем специфическим взаимодействием, которое существует между связью Si—C и ароматическим кольцом, расположенным в β-положении к ней [17]. Несколько занижена величина ЭО и винила (1,93 против ~2,1). Можно считать, что экспериментальное определение частот ν(Si—C) и последующий расчет по формуле (1) может служить приемом для количественного определения величин

эфф. ЭО радикалов в том смысле, как это было указано выше, для молекул кремнеорганических соединений.

Интересно отметить низкие значения ЭО радикалов, присутствие которых в молекулах [2, 3, 17] вызывает специфическое возмущение связи Si—C, вследствие взаимодействия с кратной связью или группой CH_3. Так, эфф. ЭО аллила равна 0,88, а винила и ν-бутенила 1,93 и

Таблица 1

Эффективные электроотрицательности радикалов

Радикал	Эфф. ЭО	Радикал	Эфф. ЭО
Cl	3,0	$CH_2CH(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$	2,2
Br	2,85	$CH_2C(CH_3){=}CH_2$	2,06
$—CH{=}CH—CH{=}CH_2$	2,65	>Si< $CH_2—CH_2$ / $CH_2—CH_2$ (цикл)	4,12
$—C_6H_5$	2,58	CH_3	2,0
$CH{=}C(CH_3)_2$	2,53	n-C_3H_7	2,0
$CH_2CH_2C_6H_5$	2,53	n-C_4H_9	2,0
$CH{=}CH—CH_3$	2,53	$CH_2CH_2C{\equiv}CH—$	1,93
$CH_2—CH{=}C{=}CH_2$	2,46	$—CH{=}CH_2$	1,93
$—CH_2—C_6H_5$	2,29	$CH_2CH_2CH{=}CH_2$	1,85
		$—CH_2CH_3$	1,67
		$CH(CH_3)_2$ *	1,34
		$—CH_2CH{=}CH_2$	0,88

* Эффективная ЭО определена из спектра только одной молекулы, содержащей данный радикал.

1,85 соответственно; эфф. ЭО группы C_2H_5 равна 1,67, а CH_3 и н.пропильного радикала 2,0. Последний факт особенно интерес, так как считается, что энергия связи Si—C монотонно [18] понижается от радикала CH_3 к н.пропилу и далее. В радикале i-C_3H_7 влияние CH_3-групп проявляется в еще большей степени и его эфф. ЭО составляет 1,34.

В табл. 2 и 3 представлены значения полносимметричных частот ν(Si—C), определенных из спектров комбинационного рассеяния ~70 кремнеорганических молекул. Эти молекулы содержат различные радикалы в различных комбинациях друг с другом. Такое разнообразие позволило, как указывалось выше, вычислить эфф. ЭО радикалов и одновременно проверить справедливость формулы (1). В соответствующих столбцах таблицы приводится: ссылка на литературу, откуда заимствован спектр комбинационного рассеяния (если ссылка отсутствует, то данные наши), суммарная эфф. ЭО четырех радикалов (Σe_i), опытное значение частоты ν(Si—C) ($\nu_э$), значение, вычисленное по формуле (1), ($\nu_в$) и разность этих величин $\Delta = \nu_в - \nu_э$. Экспериментальные величины $\nu_э$, послужившие в качестве исходных при вычислении эфф. ЭО радикалов, отмечены звездочкой; соответствующий радикал также помечен звездочкой.

Как можно видеть из табл. 2 $\Delta = \nu_в - \nu_э$ в большинстве случаев мала и лежит в пределах ошибок опыта или условий получения спектра. Это позволяет убедиться, что формула (1) справедлива для молекул с самыми разнообразными радикалами в любых комбинациях друг с другом. Следовательно, величина ν(Si—C) в конечном счете определяется найденными величинами эфф. ЭО отдельных заместителей, а факторы

Таблица 2

Частоты ν(Si—C), полученные из опыта и вычислений

Соединение	Лит. ссылка	Σe_i	$\nu_э$	$\nu_в$	Δ
$(CH_3)SiCl_3$	[10]	11	759*	—	—
$(CH_3)_2SiCl_2$	[10]	10	690*	—	—
$(CH_3)_3SiCl$	[10]	9	636	636	0
$(CH_3)_4Si$	[10]	8	595	594	−1
$(C_2H_5)_4Si$	[19]	6,68	553*	549	−4
$(CH_3)Si(C_2H_5)_3$ *	[19]	7,01	559*	559	0
$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	[19]	7,34	568	570	2
$(CH_3)_3SiC_2H_5$	[19]	7,67	580	582	+2
$Si(CH{=}CH_2)_4$ *		7,72	584*	—	—
$(CH_3)_3SiCH{=}CH_2$		7,93	588	591	+3
$(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$		6,94	556	557	−1
$(CH_3)_3SiC_6H_5$ *		8,58	617*	—	—
$(C_2H_5)_3SiC_6H_5$		7,59	580	579	−1
$(CH_3)_2C_6H_5(SiCl)$		9,58	660	665	+5
$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(C_6H_5)$		8,25	605	604	−1
$(n\text{-}C_3H_7)_4Si$	[20]	8,0	591	594	+3
$(CH_3)_3Si(n\text{-}C_3H_7)$		8,0	602	594	−8
$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH{=}CH_2$		7,93	590	591	+1
$(n\text{-}C_4H_9)_4Si$	[20]	8	594	594	0
$(n\text{-}C_4H_9)Si(C_2H_5)_3$		7,01	568	559	−9
$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH{=}CH_2$		7,93	588	591	+3
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$ *		7,85	588*	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$		7,52	579	576	−3
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$		6,86	556	555	−1
$(CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)_2$ *		8,53	615*	—	—
$(CH_3)_2Si[CH{=}C(CH_3)_2]_2$		9,06	650	639	−11
$(CH_3)_2(C_2H_5)Si{-}CH{=}C(CH_3)_2$		8,20	602	602	0
$(CH_3)_2Si<(CH_2{-}CH_2)(CH_2{-}CH_2)>$ (цикл)		8,12	598	598	0
$(C_2H_5)_2Si<(CH_2{-}CH_2)(CH_2{-}CH_2)>$ (цикл)		7,46	582	574	−8
$(H_2C{-}H_2C)(H_2C{-}H_2C)>Si<(CH_2{-}CH_2)(CH_2{-}CH_2)$ * (спиран)		8,24	603*	603	0
$(n\text{-}C_4H_9)_2Si<(CH_2{-}CH_2)(CH_2{-}CH_2)>$ (цикл)		8,12	601	598	−3
$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$ *		8,20	602*	—	—
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$		7,21	567	566	−1
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$ *		8,29	605*	—	—
$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_5$		7,30	570	569	−1
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_5$ *		8,53	615*	—	—
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_5$		7,54	590	577	−13

Таблица 2 (продолжение)

Соединение	Лит. ссылка	Σe_i	$\nu_э$	$\nu_в$	Δ
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH_2CH_2C_6H_5$		8,28	604	602	−2
$(CH_3)SiCH_2C(CH_3)=CH_2$ *		8,06	596*	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH_2C(CH_3)=CH_2$		7,73	581	584	+3
$(C_2H_5)_3SiCH_2C(CH_3)=CH_2$	[21]	7,21	561	561	0
$(CH_3)_3SiCH=CH—CH=CH_2$ *		8,65	620*	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH=C—CH=CH_2$		8,32	602	606	+4
$(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH=C—CH=CH_2$		7,99	593	593	0
$(CH_3)_3SiCH_2CH=C=CH_2$ *		8,46	612*	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH_2CH=C=CH_2$		8,13	603	599	−4
$(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH_2CH=C=CH_2$		7,80	693	586	−7
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C\equiv CH$ *		7,93	591*	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH_2CH_2C\equiv CH$		7,60	582	579	−3
$(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2C\equiv CH$		7,27	573	568	−5
$(CH_3)_3SiCH=CH—CH_3$ *		8,53	615*	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH=CH—CH_3$		8,20	597	602	+5
$(CH_3)_3Si—Br$	[22]	8,85	634	629	−5
$(CH_3)_3SiCH(CH_3)_2$ *		7,34	570*		

Таблица 3

Частоты ν(Si—C) в аллилсиланах

Соединение	Σe_i	$\nu_э$	$\nu_в$	Δ
$Si(CH_2CH=CH_2)_4$	5,83	525	525	0
$(CH_3)Si(CH_2CH=CH_2)_3$	6,18	532	534	+2
$(CH_3)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	6,53	543	544	+1
$(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$*	6,88	555	555	0
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$	5,89	543	527	−16
$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCH_2CH=CH_2$	6,55	554	545	−9
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiCH_2CH=CH_2$	7,46	570	574	+4
$(n\text{-}C_3H_7)Si(CH_2CH=CH_2)_3$	6,18	543	534	−9
$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH_2CH=CH_2$	6,88	556	555	−1
$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH_2CH=CH_2$	6,88	564	555	−9
$(CH_2=CH—CH_2)_2Si<$ ($CH_2—CH_2$ / $CH_2—CH_2$, цикл)	6,65	558	548	−10

* $\Sigma e_i = \Sigma e_i + (n-1)\,0,77$.

взаимодействия связей Si—C для соединений, приведенных в табл. 2, играют подчиненную роль. Исходя из этого, можно предположить, что для молекул, в которых имеется значительное взаимодействие связей Si—C, экспериментальные значения полносимметричных частот ν(Si—C)

будут отклоняться от вычисленных по формуле (1). Именно это и наблюдается для аллилсиланов, данные о которых представлены в табл. 3.

Если следовать обычной процедуре определения эфф. ЭО радикала и, исходя из значения ν(Si—C) для $(CH_3)_3Si—CH_2CH=CH_2$— 555 $см^{-1}$, рассчитать ЭО аллила, то получим величину 0,88. Применение этого значения к вычислению ν(Si—C) для молекул, содержащих одну аллильную группу, дает удовлетворительные результаты. Однако попытки расчета при помощи этой величины ν(Si—C) для молекул, содержащих несколько аллильных групп, приводят к резко заниженным результатам. Эту трудность удается преодолеть лишь введением в формулу (1) найденого эмпирически поправочного члена, учитывающего взаимодействие аллильных групп: $(\Sigma e_i) = \Sigma e_i + (n-1)\ 0{,}77$, где n — число групп $CH_2CH=CH_2$. Формула (1) приобретает вид:

$$\nu = \frac{1655}{\sqrt{15{,}77 - [\Sigma e_i + 0{,}77\,(n-1)]}} \qquad (2)$$

Именно по этой формуле произведены расчеты, результаты которых даны в табл. 3. Несколько большое расхождение между $\nu_э$ и $\nu_в$ для молекулы $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$ (16 $см^{-1}$) возможно объясняется взаимодействием подобного же рода, принимая во внимание отмеченную выше специфику групп C_2H_5 и $CH_2CH=CH_2$.

В настоящее время имеется много работ (см., например, обзор [23]), в которых установлена связь природы заместителей с химической реакционной способностью молекул, поэтому количественная характеристика свойств радикалов позволяет глубже понять природу взаимного влияния атомов в молекулах и законы химического строения. Можно думать, что найденную закономерность можно применить к изучению других классов кремнеорганических соединений, в частности хлоридов, гидридсиланов. Вместе с этим принципиальные совпадения наших данных с результатами исследований Беллами и других цитированных выше авторов позволяют рассчитывать на обнаружение в химических соединениях еще не изученных закономерностей более общего характера.

ВЫВОДЫ

1. Установлена зависимость между природой радикала, характеризуемой его эффективной электроотрицательностью и частотой валентного полносимметричного колебания Si—C.

2. Найденная закономерность позволяет количественно судить о характере внутримолекулярного взаимодействия атома Si с присоединенными к нему радикалами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, Докл. АН СССР **88**, 647 (1953).
2. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 50.
3. Ю. П. Егоров, Диссертация, 1957.
4. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5185 (1954).
5. R. E. Kagarise, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1377 (1955).
6. L. J. Bellamy, J. Chem. Soc. **1955**, 4221.
7. J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. **26**, 426 (1957).
8. D. H. Rank, B. D. Saksena, E. R. Shull, Disc. Faraday Soc. **9**, 187 (1950).
9. T. Shimanouchi, J. Tsuchiya, J. Mikawa, J. Chem. Phys. **18**, 1306 (1950).
10. A. Smith, J. Chem. Phys. **21**, 1997 (1953).
11. J. Goubeau, H. Siebert, M. Winterwerb, Z. anorgan. und allgem. Chem. **259**, 240 (1949).

12. В. А. Колесова и М. Г. Воронков, Coll. tzechoslow. Chem. Commun. **22**, 851 (1957).
13. H. Kriegsmann, Z. anorgan. und allgem. Chem. **299**, 138 (1959).
14. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Revs. **55**, 745 (1955).
15. N. Hanney, C. P. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 171 (1946).
16. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1, Госхимиздат, 1953, стр. 128.
17. Ю. П. Егоров и Е. А. Чернышев, Материалы X совещания по спектроскопии. т. 1, Львов, 1957, стр. 390.
18. S. Tannenbaum, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1027 (1954).
19. В. А. Колесова, Э. В. Кухарская и Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 294.
20. Е. А. Чернышев, Диссертация, 1953.
21. М. В. Волькенштейн и Е. И. Покровский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 177.
22. H. Murata, J. Chem. Phys. **19**, 1217 (1951).
23. H. H. Jaffé. Chem. Revs. **53**, 191 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

С. Т. ИОФФЕ, Ю. Н. ШЕЙНКЕР и М. И. КАБАЧНИК

ТАУТОМЕРИЯ МОНОТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

В предыдущих исследованиях было показано, что основные закономерности таутомерного равновесия могут быть выведены из теории кислотно-основного протолитического равновесия. В отличие от обычного протолитического равновесия

$$HA + S = A^- + HS^+,$$

при таутомерном равновесии ион лиония (HS^+) сопряжен не с одной (HA), а с двумя неионизованными молекулами кислот (HA_1 и HA_2)

$$HA_1 + S = A^- + HS^+ = HA_2 + S.$$

Соответственно константа таутомерного равновесия в среде S (K_{TS}) может быть выражена через константы ионизации таутомерных форм (K_{A_1S} и K_{A_2S}) или через их термодинамические константы кислотности (K_{a_1} и K_{a_2}) и соответствующие коэффициенты активности недиссоциированных форм f_{1S} и f_{2S} [1]

$$K_{TS} = \frac{K_{A_1S}}{K_{A_2S}} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \cdot \frac{f_{1S}}{f_{2S}}. \qquad (1)$$

При переходе от одного растворителя (S_1) к другому (S_2) происходит изменение констант ионизации таутомерных форм в согласии с правилом Бренстеда — Измайлова

$$pK_{A_1S_1} = pK_{A_1S_2} + \text{const}, \qquad (2)$$

$$pK_{A_2S_1} = pK_{A_2S_2} + \text{const}. \qquad (3)$$

Соответственно изменяются и константы таутомерного равновесия [2]:

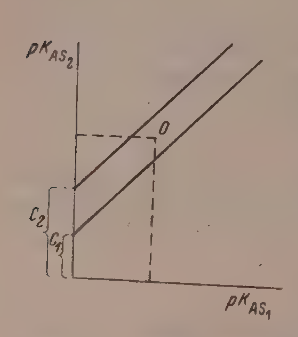
$$pK_{TS_1} = pK_{TS_2} + \text{const}. \qquad (4)$$

Применение теории Бренстеда — Измайлова [3] к таутомерным равновесиям позволило выяснить некоторые основные закономерности последних и разработать новые экспериментальные методы определения констант. Один из этих методов заключается в определении эффективных констант ионизации таутомерных смесей в двух избранных растворителях и сравнении их с константами ионизации некоторых модельных кислот, близких по строению к исследуемым таутомерным формам, но не таутомерных. В координатах pK_{AS_1} и pK_{AS_2} (фиг. 1) модельные вещества дают в соответствии с формулами (2) и (3) две параллельные прямые с тангенсом наклона, равным единице. Точки, отвечающие таутомерным смесям, попадают в область между этими двумя прямыми линиями. Зная координаты этих точек и отрезки оси ординат, отсекаемые прямыми нетаутомерных кислот (стандартные прямые), можно рассчитать константы таутомерного равновесия [4]. Таким способом были, например, определены константы таутомерного равновесия кетоэнолов [4], фосфорорганических тион-тиолов [5]. В других случаях точки, отве-

чающие таутомерным веществам, ложились на одну из стандартных прямых, что указывало на смещение таутомерного равновесия практически полностью в сторону формы, соответствующей этой прямой. Это наблюдалось при исследовании лактим-лактамной таутомерии [6], таутомерии кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот [7].

Представляло интерес распространить изложенный метод на апротонные среды. В растворителях этого типа взаимодействие кислот с основаниями проходит иначе, чем в проводящих протолитических средах. По Измайлову, здесь могут быть ясно выражены все возможные ступени протолитического взаимодействия: образование комплекса кислоты с основанием (образование водородной связи), превращение этого комплекса в ионную пару (переход протона) и, наконец, диссоциация ионных пар с образованием сольватированных ионов:

$$HA + B \rightleftarrows AH \ldots B \rightleftarrows [A^{-}HB^{+}] \rightleftarrows A^{-} + HB^{+}$$



Фиг. 1. Принцип потенциометрического метода определения констант таутомерного равновесия

В проводящих протолитических средах с высокой диэлектрической постоянной (вода) концентрация комплексов и ионных пар невелика, и практически осуществляется бренстедовское равновесие недиссоциированной кислоты с ионами. При средних величинах диэлектрической постоянной (спирты) становится заметной роль ионных пар и в меньшей мере — молекулярных комплексов. В апротонных средах с низкой диэлектрической постоянной практически отсутствует последняя ступень — диссоциация на свободные ионы.

При переходе к равновесию таутомерных кислот в апротонных средах следует допустить, наряду с изомерией недиссоциированных молекул, изомерию молекулярных комплексов, образованных недиссоциированными таутомерными формами с основанием — переносчиком протона *. Однако на стадии ионной пары изомерия исчезает («общий ион») и ионная пара должна быть в равновесии с обеими таутомерными формами. Таким образом, таутомерное равновесие в апротонных средах можно представить следующей схемой **:

$$HA_1 + B \rightleftarrows A_1H \ldots B \rightleftarrows [A^{-}HB^{+}] \rightleftarrows A_2H \ldots B \rightleftarrows HA_2 + B$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$A^{-} + HB^{+}$$

При низкой диэлектрической постоянной растворителя (бензол), по-видимому, последней стадией — диссоциацией на ионы — можно смело пренебречь. В таком случае константа таутомерного равновесия может быть выражена через константы протолиза таутомерных форм основанием B (ср. [1])

$$K_{TS} = \frac{K_{p_1B}}{K_{p_2B}}$$

Определение констант протолиза удобно проводить, как это мы недавно показали [8], применяя в качестве протолита индикатор, добавляемый в стехиометрических количествах. Используя в качестве индикатора основание кристаллического фиолетового, мы исследовали про-

* В апротонных средах роль переносчика протона могут играть либо молекулы какого-нибудь основания, присутствующего в растворе, либо сами молекулы таутомерных кислот, в меру их основных свойств (автопротолиз).

** Речь идет о видах частиц, находящихся в равновесии, а не о механизме перехода протона. Это — отдельный вопрос.

толиз карбоновых кислот в бензоле и хлорбензоле и нашли, что взаимодействие основания с карбоновыми кислотами приводит к возникновению гидратированных ионных пар $(RCOO^- \cdot Ar_3C^+ \cdot H_2O)$. Константы протолиза вычислялись по формуле

$$K_{pB} = \frac{f^n}{(a_0 - f)(b_0 - f)}, \qquad (6)$$

где f — концентрация окрашенных частиц, определяемая фотоколориметрически; a_0 и b_0 — исходные концентрации кислоты и основания, а n — показатель, характеризующий число частиц, находящихся в равновесии с кислотой и основанием. В пределах ошибки опыта в бензоле и хлорбензоле n оказывалось неизменно равным единице (см. табл. 1). Константы протолиза, найденные таким образом, хорошо удовлетворяли зависимости,

$$(pK_{pB})_{S_1} = (pK_{pB})_{S_2} + \text{const}, \qquad (7)$$

аналогичной зависимости Бренстеда для ионной диссоциации.

Это последнее обстоятельство позволяет применить к таутомерным кислотам метод определения констант таутомерного равновесия, изложенный выше и основанный на измерении констант ионизации в двух растворителях. Мы применили его к изучению таутомерии тиокарбоновых кислот

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow SH\end{matrix} \rightleftarrows R{-}C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow OH\end{matrix}$$

(I) (II)

в бензоле и хлорбензоле.

Таутомерное равновесие монотиокарбоновых кислот изучалось Ганчем и Шарфом [9] при помощи ультрафиолетовых спектров; они показали, что равновесие тиоуксусной кислоты смещено в сторону формы (I). При сравнении спектров поглощения тиобензойной кислоты со спектрами S-метилмонотиобензоата в эфире и тиобензамида в воде высказано предположение, что в водном растворе равновесие смещено в сторону формы (I), а в спиртовом растворе в сторону формы (II). Блох, изучая инфракрасные спектры тиокислот [10], не обнаружил частот поглощения гидроксильной группы, что также свидетельствовало о преобладании формы (I). Круч [11] в инфракрасном спектре тиоуксусной кислоты не обнаружил поглощения в области 2,9 μ (OH-группа) и 10,4 μ (C=S-группа) и нашел сильное поглощение в области 3,9 μ (SH-группа), свидетельствующее о присутствии формы (I). К аналогичному выводу пришел при исследовании инфракрасных спектров тиоуксусной кислоты и Шеппард [12]. Однако Мекке и Шпизеке [13] обнаружили в инфракрасных спектрах тиоуксусной кислоты при повышенной температуре появление полосы валентных колебаний OH, что дало основание авторам сделать вывод о наличии таутомерного равновесия между формами (I) и (II). Слабое поглощение в области валентных колебаний C=S (1225 $см^{-1}$) наблюдал Шёберг [14] для тонкого слоя трихлортиоуксусной кислоты, которое возрастало с повышением температуры и приписывалось автором тионовой форме. В то же время растворы кислоты в сероуглероде давали спектры, схожие со спектрами растворов трихлорацетилхлорида, что указывало на наличие в растворе лишь формы (I).

Примененный нами метод исследования требует использования модельных нетаутомерных кислот, относящихся к тому же химическому типу, что и изучаемые таутомерные формы. В качестве таких стандартных веществ использовались: для формы (I) — дитиокарбоновые кис-

лоты $R{-}C\langle^{S}_{SH}$ и для формы (II) карбоновые кислоты $RC\langle^{O}_{OH}$.

Были определены константы протолиза карбоновых, монотио- и дитиокарбоновых кислот основанием кристаллического фиолетового в бензоле и хлорбензоле ранее описанным методом [8]. Как показали результаты вычислений по колориметрическим данным (способ наименьших квадратов), показатель n в формуле (6) для монотио- и дитиокарбоновых кислот во всех случаях в пределах ошибки опытов равен единице (см. табл. 1). Из этого следует, что подобно карбоновым кислотам [8] соле-

Таблица 1

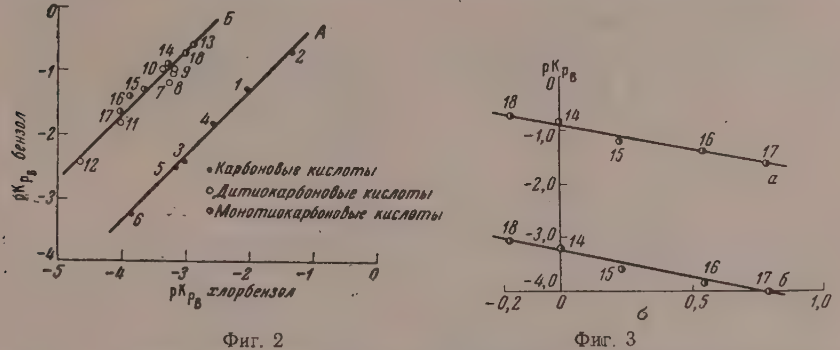
Константы протолиза кислот основанием кристаллического фиолетового в бензоле и хлорбе оле

Номер по графику	Кислота	n		pK_{pB}	
		в бензоле	в хлорбензоле	в бензоле	в хлорбензоле
1	CH_3COOH	0,98	1,00	—1,24	—1,96
2	C_2H_5COOH	1,03	1,07	—0,67	—1,27
3	$HCOOH$	1,08	1,10	—2,42	—2,96
4	C_6H_5COOH	0,95	0,96	—1,79	—2,51
5	p-BrC_6H_4COOH	0,95	1,00	—2,50	—3,13
6	p-$CF_3C_6H_4COOH$	1,03	1,04	—3,22	—3,85
7	CH_3CSSH	1,02	1,11	—1,15	—3,24
8	C_2H_5CSSH	1,06	1,10	—0,94	—3,18
9	n-C_3H_7CSSH	1,08	1,10	—0,92	—3,18
10	n-C_4H_9CSSH	1,08	1,10	—0,92	—3,30
11	p-$CH_3C_6H_4CSSH$	1,05	1,03	—1,78	—4,00
12	p-BrC_6H_4CSSH	1,01	1,01	—2,38	—4,63
13	CH_3COSH	1,05	1,04	—0,60	—2,89
14	C_6H_5COSH	1,02	1,00	—0,86	—3,23
15	p-BrC_6H_4COSH	0,99	0,99	—1,24	—3,62
16	p-$CF_3C_6H_4COSH$	1,01	1,01	—1,36	—3,84
17	p-$O_2NC_6H_4COSH$	1,02	0,96	—1,61	—4,00
18	p-$CH_3C_6H_4COSH$	1,03	1,02	—0,73	—3,00

образование основания кристаллического фиолетового в бензоле и хлорбензоле с моно- и дитиокарбоновыми кислотами протекает с образованием гидратированной ионной пары (одна частица). Значения pKp протолиза приведены в табл. 1. При нанесении на график (фиг. 2) значений pK_{pB} исследованных кислот в бензоле (ось ординат) и хлорбензоле (ось абсцисс) получены для карбоновых кислот точки *1—6*, отвечающие прямой *А*, имеющей тангенс угла наклона 1,01. Соответственно для дитиокислот получены точки *7—12*, отвечающие прямой *Б*, с тангенсом угла наклона 0,997. Это указывает на соблюдение уравнения (7) для дитиокарбоновых кислот, аналогичного зависимости Бренстеда для ионной диссоциации. Точки *13—18*, отвечающие монотиокарбоновым кислотам в пределах ошибки опыта, размещаются на прямой *Б*, что указывает на существенное смещение равновесия в сторону таутомерной формы (I). Близость точек *13—18* к прямой *Б* не позволяет провести количественные расчеты таутомерного равновесия.

Как было показано одним из нас, Мастрюковой, Шиповым и Мелентьевой [15] для таутомерных веществ с существенно смещенным по-

ложением равновесия в сторону одной из таутомерных форм соблюдается линейная зависимость pK_{AS} от σ (уравнение Гамметта). При построении графика для монотиокарбоновых кислот мы получили в координатах pK_{pB} и σ Гамметa в бензоле и хлорбензоле хорошее соблюдение ли-

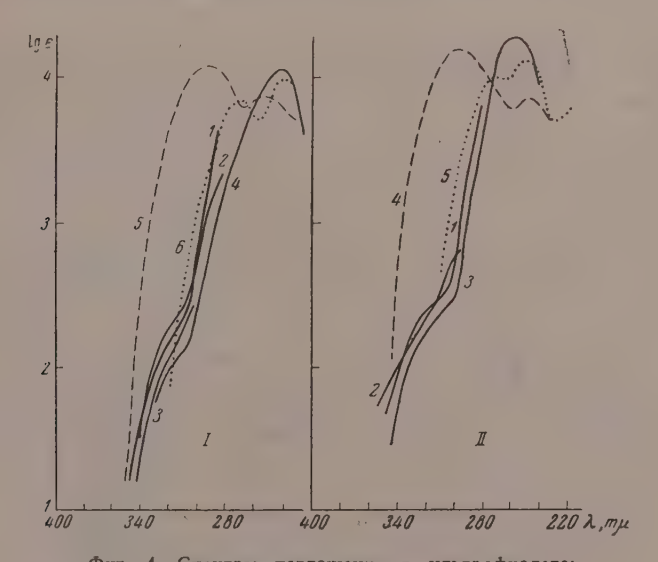


Фиг. 2 Фиг. 3

Фиг. 2. Константы протолиза кислот основанием кристаллического фиолетового в бензоле и хлорбензоле:

1 — уксусная; *2* — пропионовая; *3* — муравьиная; *4* — бензойная; *5* — *p*-бромбензойная; *6* — *p*-трифторметилбензойная; *7* — дитиоуксусная; *8* — дитиопропионовая; *9* — дитиомасляная; *10* — дитиовалериановая; *11* — дитио-*p*-толуиловая; *12* — дитио-*p*-бромбензойная; *13* — тиоуксусная; *14* — тиобензойная; *15* — *p*-бромтиобензойная; *16* — *p*-трифторметилтиобензойная; *17* — *p*-нитротиобензойная; *18* — тио-*p*-толуиловая

Фиг. 3. Зависимость pK_{pB} и σ Гамметта для монотиокарбоновых кислот в бензоле — *а* и хлорбензоле — *б*. Обозначения и номера точек те же, что и на фиг. 2



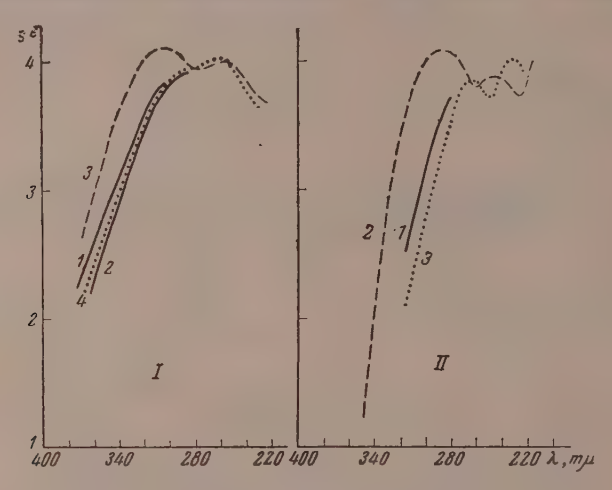
Фиг. 4. Спектры поглощения в ультрафиолете:

I. *1* — тио-*p*-толуиловая кислота в бензоле; *2* — тиобензойная кислота в бензоле; *3* — то же в хлорбензоле; *4* — то же в гептане; *5* — — — — О-этилтиобензоат; *6* — *S*-метилтиобензоат. II. *1* — *p*-бромтиобензойная кислота в бензоле; *2* — то же в хлорбензоле; *3* — то же в гептане; *4* -- О-этил-*p*-бромтиобензоат; *5* — S-метил-*p*-бромтиобензоат

нейной зависимости (фиг. 3), что также подтверждает отсутствие в равновесии сколько-нибудь заметных количеств второй таутомерной формы.

С целью подтверждения полученных данных независимым методом мы провели спектральное исследование растворов изученных веществ в

бензоле и хлорбензоле при помощи ультрафиолетовых спектров. Для получения необходимых выводов о равновесии в этих растворах ультрафиолетовые спектры таутомерных кислот сопоставлялись со спектрами эфиров тиокислот, алкилированных по сере ($C_6H_5COSCH_3$,



Фиг. 5. Спектры поглощения в ультрафиолете:

I. *1* — *p*-нитротиобензойная кислота в хлорбензоле; *2* — то же в бензоле; *3* — О-этил-*p*-нитротиобензоат; *4* — *S*-метил-*p*-нитротиобензоат. II. *1*—*p*-трифторметилтиобензойная кислота в бензоле; *2* — О-этилтиобензоат; *3* — S-метилтиобензоат

p-$NO_2C_6H_4COSCH_3$, *p*-$BrC_6H_4COSCH_3$) и, следовательно, отвечающих по строению таутомерной форме (I), и алкилированных по кислороду ($C_6H_5CSOC_2H_5$, *p*-$NO_2C_6H_4CSOC_2H_5$, *p*-$BrC_6H_4CSOC_2H_5$) и отвечающих строению таутомерной форме (II). Спектры этих модельных соединений для тиобензойной кислоты были сняты как в бензольных и хлорбензольных, так и в спиртовых и диоксановых растворах. Рассмотрение данных показывает, что во всех растворителях спектры являются одинаковыми (по крайней мере в области достаточной прозрачности бензола и хлорбензола). Оба ряда модельных соединений заметно отличаются по своим спектрам: для S-замещенных эфиров характерно поглощение с максимумами в области 240—270 mμ, для О-замещенных эфиров максимум поглощения находится в области 290—300 mμ.

Сопоставление спектров таутомерных тиокислот со спектрами их эфиров, как видно из фиг. 4, подтверждает результаты, полученные индикаторным методом, о смещении таутомерного равновесия монотиокислот в растворах в бензоле и хлорбензоле в сторону формы (I). Спектры монотиобензойных кислот в области, доступной для измерения спектров в этих растворителях ($\lambda > 280$ mμ), аналогичны спектрам S-алкилзамещенных эфиров и резко отличаются от спектров О-эфиров этих кислот *.

* Следует отметить, что присоединение группы CH_3 к атому S (в S-замещенных эфирах), по-видимому, сказывается на спектрах в большей степени, чем это обычно наблюдается при замещении атома водорода алкильными группами при атомах О (или N). В связи с этим наблюдаются некоторые отличия в спектрах монотиобензойных кислот в малополярных растворителях (бензол, хлорбензол, н. гептан) и S-метилзамещенных эфиров этих кислот — последние имеют довольно широкую и раздвоенную полосу поглощения с двумя максимумами (при 235 и 265 mμ), в то время как сами тиобензойные кислоты в гептане обычно обладают несколько менее широкой полосой с одним максимумом в области 240—260 mμ.

Однако в спектрах тиобензойной, *p*-бромтиобензойной и тио-*p*-толуиловой кислот в области ~300 mμ (где расположен максимум поглощения О-алкилзамещенных эфиров) наблюдается некоторое поглощение в виде выступа на ниспадающей ветви кривой. Если принять, что это поглощение обусловлено присутствием таутомерной формы (II), то по интенсивности поглощения в этой области можно оценить содержание этой таутомерной формы ориентировочно в 1—2% (несколько большее для p-CH_3 производного, несколько меньшее — для самой тиобензойной кислоты) *. В соединениях, где в качестве заместителей в пара-положении фенильного ядра находятся группы CF_3 и NO_2, такого выступа на кривой не обнаруживается (фиг. 5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ **

Дитиокарбоновые кислоты получались действием сероуглерода на соответствующие реактивы Гриньяра [16]. Монотиокарбоновые кислоты получались действием гидросульфида калия [17] на хлорангидриды карбоновых кислот. Необходимые для спектральных исследований эфиры монотиокарбоновых кислот, алкилированные по сере, получались действием йодистого метила на калиевые соли кислот [18, 19], а алкилированные по кислороду — действием сероводорода на бензиминоалкиловые эфиры [20]. В табл. 2 приведены константы синтезированных веществ в сопоставлении с литературными данными.

p-Трифторметилтиобензойная кислота. Раствор 2,8 *г* едкого кали в 50 *мл* спирта насыщен сероводородом при охлаждении до отрицательной реакции с фенолфталеином. К раствору прибавлен по каплям при —10° раствор 5,2 *г* *p*-трифторметилбензоилхлорида (т. кип. 184—186°) в 20 *мл* бензола. Затем перемешивали 45 мин. при —10°. Хлористый калий отфильтрован (1,9 *г*). Из фильтрата отогнан в вакууме растворитель, остаток (4,7 *г*) растворен в воде. Водный раствор проэкстрагирован эфиром, после чего подкислен разбавленной соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировано эфиром. После сушки эфир отогнан. Оставшееся масло при охлаждении закристаллизовалось. После перекристаллизации из гексана получено 1,4 *г* *p*-трифторметилбензойной кислоты с т. пл. 210—211° и 0,4 *г* *p*-трифторметилтиобензойной кислоты с т. пл. 118—120°. Найдено: F 27,50; 27,75%. $C_8H_5F_3OS$. Вычислено: F 27,65%.

О-этилтиобензоат. В раствор 8 *г* бензиминоэтилового эфира [т. кип. 101—102° (15 *мм*)] [29] в 20 *мл* абсолютного эфира при охлаждении пропускали ток сухого сероводорода в течение 30 час. до прекращения выделения аммиака. После отгонки эфира и разгонки в вакууме выделено 2,5 *г* (28%) О-этилтиобензоата с т. кип. 80—83° (3 *мм*), 110—112° (11 *мм*); n_D^{20}1,5920; d_4^{20}1,1422. Найдено: С 65,18; 65,28; Н 5,99; 6,06; S 19,13; 19,20%; *MR* 49,18. $C_9H_{10}OS$. Вычислено: С 65,00; Н 6,07; S 19,30%; *MR* 49,20. Приведенные в литературе данные [20] для О-этилтиобензоата: т. кип. 124—125° (3—5 *мм*); d_4^{20}1,0452, по-видимому, ошибочны.

О-этил-*p*-нитротиобензоат. 0,8 *г* *p*-нитробензиминоэтилового эфира (т. пл. 76—78° [30]) растворялись в 10 *мл* абсолютного эфира при комнатной температуре, пропускался сероводород в течение трех недель до прекращения выделения аммиака (периодически добавлялся абсолютный эфир). После отгонки эфира оставшиеся кристаллы перекристаллизованы из гексана; выход 0,5 *г* (50%); т. пл. 101—103° (с раз-

* Полученный результат не противоречит данным индикаторного метода, поскольку малое содержание таутомерной формы (II) могло остаться незамеченным.

** При участии Л. А. Богдановой.

Таблица 2

Свойства исследованных веществ

Вещество	Полученные константы	Литературные данные
CH_3CSSH	Т. кип. 35° (15 *мм*), d_4^{20}1,2458	Т. кип. 37° (17 *мм*), d_4^{20}1,24 [16]
C_2H_5CSSH	Т. кип. 51° (21 *мм*), d_4^{20}1,1266	Т. кип. 48° (17 *мм*), d_4^{20}1,12 [16]
n-C_3H_7CSSH	Т. кип. 57° (12 *мм*), d_4^{20}1,1164	Т. кип. 59° (13 *мм*), d_{19}1,08 [16]
n-C_4H_9CSSH	Т. кип. 96—97° (34 *мм*), d_4^{20}1,1155	
p-$CH_3C_6H_4CSSH$	Т. пл. 38—39°	Т. пл. 40° [21]
p-BrC_6H_4CSSH	Т. пл. 35—36°	Т. пл. ~35° [22]
CH_3COSH	Т. кип. 92—93°	Т. кип. 88—91,5° [23]
C_6H_5COSH	Т. кип. 95—97° (15 *мм*), n_D^{20}1,6030	Т. кип. 95—97° (15 *мм*) n_D^{20}1,6030 [24]
p-BrC_6H_4COSH	Т. пл. 79—80°	Т. пл. 78—79° [25]
p-$CF_3C_6H_4COSH$	Т. пл. 118—120°	
p-$O_2NC_6H_4COSH$	Т. пл. 92—93°	Т. пл. 90—95° [18]
p-$CH_3C_6H_4COSH$	Т. пл. 43—45°	Т. пл. 43—44° т. кип. 131° (15 *мм*) [26];
p-BrC_6H_4COOH	Т. пл. 251—252°	Т. пл. 250—251° [27]
p-$CF_3C_6H_4COOH$	Т. пл. 214—215°	Т. пл. 212—213° [28]
$C_6H_5C(=O)SCH_3$	Т. кип. 115—116° (20 *мм*)	Т. кип. 134° (25 *мм*) [19]
$C_6H_5C(=S)OC_2H_5$	Т. кип. 80—83° (3 *мм*), 110—112° (11 *мм*), n_D^{20}1,5920 d_4^{20}1,1422	Т. кип. 124—127° (3—5 *мм*) d_4^{20}1,0452 [20]
p-$NO_2C_6H_4C(=O)SCH_3$	Т. пл. 96—97°	Т. пл. 96—97° [18]
p-$NO_2C_6H_4C(=S)OC_2H_5$	Т. пл. 101—103° (с разл.)	—
p-$BrC_6H_4C(=O)SCH_3$	Т. пл. 34° Т. кип. 102—104° (3 *мм*)	—
p-$BrC_6H_4C(=NH)OC_2H_5$	Т. кип. 107—108° (3 *мм*) n_D^{20}1,5739, d_4^{20}1,4195	—
p-$BrC_6H_4C(=S)OC_2H_5$	Т. кип. 96° (1 *мм*) Т. пл. 41°	—

ложением). Найдено: C 51,40; 51,30; H 4,37; 4,31; S 14,77; 14,85%. $C_9H_9NO_3S$. Вычислено: C 51,17; H 4,29; S 15,18%.

S-метил-*p*-бромтиобензоат. 1 *г* *p*-бромтиобензойной кислоты растворен в 20 *мл* абсолютного спирта и при охлаждении добавлены 0,43 *г* едкого кали в 5 *мл* спирта. После отгонки спирта в вакууме получена калиевая соль *p*-бромтиобензойной кислоты; выход 1,1 *г*; не плавится до 250°. К светло-зеленому раствору 1,1 *г* калиевой соли в 20 *мл* абсолютного спирта добавлен 1 *г* йодистого метила; смесь нагревалась 45 мин. на кипящей водяной бане. К слегка замутившемуся раствору добавлены 50 *мл* воды. Выпавшее масло экстрагировано эфиром. После сушки, отгонки эфира и разгонки получено 0,5 *г* (47%) вещества с т. кип. 102—104° (3 *мм*); т. пл. 34°. Найдено: C 41,78; 41,96; H 3,11; 3,07; Br 34,96; 34,73%. C_8H_7BrOS. Вычислено: C 41,57; H 3,06; Br 34,58%.

***p*-Бромбензиминоэтиловый эфир.** 10 *г* *p*-бромбензонитрила [31] (т. пл. 112—112,5°) растворены в 150 *мл* абсолютного спирта, и при охлаждении ледяной водой пропущен ток сухого HCl в течение 6 час. Раствор оставлен в холодильнике на трое суток. После отгонки спирта оставшиеся кристаллы промыты эфиром. Получено 11,9 *г* (82%) хлоргидрата *p*-бромбензиминоэтилового эфира; т. пл. 180—181°. Найдено: N 5,43; 5,51%. $C_9H_{11}OBrClN$. Вычислено: N 5,30%.

11,1 *г* хлоргидрата обработаны 20%-ным раствором поташа. Бесцветное масло экстрагировано эфиром, раствор высушен поташом и разогнан. Получено 8,4 *г* (88,5%) *p*-бромбензиминоэтилового эфира; т. кип. 107—108° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5739; d_4^{20}1,4195. Найдено: N 6,32; 6,40%. $C_9H_{10}OBrN$. Вычислено %: N 6,14.

O-этил-*p*-бромтиобензоат. 6,5 *г* *p*-бромбензиминоэтилового эфира в 50 *мл* абсолютного эфира насыщены при комнатной температуре сухим сероводородом в течение 24 час. до прекращения выделения аммиака. Окрашенный желтый эфирный раствор промыт водой до нейтральной реакции. Эфирный слой высушен сульфатом натрия, и эфир отогнан. Остаток закристаллизовался. Получено 6,8 *г* (98,5%) лимонно-желтых кристаллов; т. кип. 96° (1 *мм*); т. пл. 41°. Найдено: C 44,28; 44,21; H 3,75; 3,85; Br 32,65; 32,62%. C_9H_9BrOS. Вычислено: 44,09; H 3,70; Br 32,60%.

Колориметрические и спектральные измерения. Колориметрические измерения в бензоле и хлорбензоле проводились при помощи электрофотоколориметра ФЭК-М. Методика измерений и способ расчета см. [8]. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов в гептане, бензоле и хлорбензоле получены при помощи спектрофотометра СФ-4.

ВЫВОДЫ

1. Колориметрическим методом определены константы протолиза монотио- и дитиокарбоновых кислот в бензоле и хлорбензоле основанием кристаллического фиолетового. Нейтрализация этих кислот основанием приводит в апротонных растворителях к образованию ионных пар, которые заметно не диссоциируют. Значения показателя *n*, характеризующего число частиц, находящихся в равновесии с кислотой и основанием, близки к единице.

2. Константы протолиза, найденные для дитиокарбоновых кислот в бензоле и хлорбензоле, удовлетворяют уравнению, аналогичному уравнению Бренстеда для ионной диссоциации. Это позволяет использовать константы протолиза для определения констант таутомерного равновесия.

3. Исследовано таутомерное равновесие тиокарбоновых кислот в

бензоле и хлорбензоле индикаторным методом и при помощи ультрафиолетовых спектров. Показано, что таутомерное равновесие тиокарбоновых кислот в бензоле и хлорбензоле существенно смещено в сторону тиольных форм.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
и
Научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
3.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Докл. АН СССР **83**, 407 (1952).
2. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии **24**, 321 (1950).
3. J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. **A169**, 32 (1934).
4. М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе, Докл. АН СССР **91**, 4; 833 (1953).
5. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе и Т. А. Мастрюкова, Ж. общ. химии **25**, 684 (1955).
6. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе и Ю. Н. Шейнкер, Ж. общ. химии **26**, 2025 (1956).
7. М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Мастрюкова, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов и Н. П. Родионова, Докл. АН СССР **104**, 861 (1955).
8. М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 628.
9. A. Hantzch, E. Scharf, Ber. **46**, 3570 (1913).
10. F. Bloch, Compt. rend. **204**, 1342 (1937); **206**, 679, 1733 (1938).
11. W. Crouch, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2926 (1952).
12. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. **45**, 693 (1949).
13. R. Mecke, H. Spiesecke, Ber. **89**, 1110 (1956).
14. B. Sjöberg, Acta chem. scand. **11**, 945 (1957).
15. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов и Т. А. Мелентьева, Докл. АН СССР **124**, 1061 (1959).
16. J. Houben, H. Pohl, Ber. **40**, 1726 (1907).
17. P. Noble, D. Tarbell, Сб. «Синтезы органических препаратов», т. 4, ИЛ, 1953, стр. 466.
18. А. Халецкий и А. Яновитская, Ж. общ. химии, **19**, 1193 (1949).
19. L. S. Pratt, E. E. Reid, I. Amer. Chem. Soc. **37**, 1937 (1915).
20. Y. Sakuroda, Chem. Zbl. **1926**, 11, 1273.
21. M. H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belges 38, 195 (1929).
22. M. H. Wuyts, L. Berman, A. Lacourt, Bull. Soc. chim. Belges **40**, 665 (1931).
23. H. T. Clarke, W. W. Hartman, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1932 (1924).
24. Синтезы органических препаратов **4**, 466 (1953).
25. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 28, 1458 (1906).
26. F. Sachs, E. Reid, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2748 (1916).
27. L. A. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2015 (1922).
28. R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2349 (1947).
29. A. Pinner, Ber. **16**, 1654 (1883).
30. A. Pinner, L. Gadenwitz, Liebigs Ann Chem. **298**, 47 (1897).
31. T. Mattaar, Recueil. trav. chim. **41**, 25 (1922).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Ю. Н. ШЕЙНКЕР, С. Т. ИОФФЕ и М. И. КАБАЧНИК

ТАУТОМЕРИЯ МОНОТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В предыдущем сообщении [1] нами было показано индикаторным методом и при помощи ультрафиолетовых спектров, что таутомерное равновесие монотиокарбоновых кислот

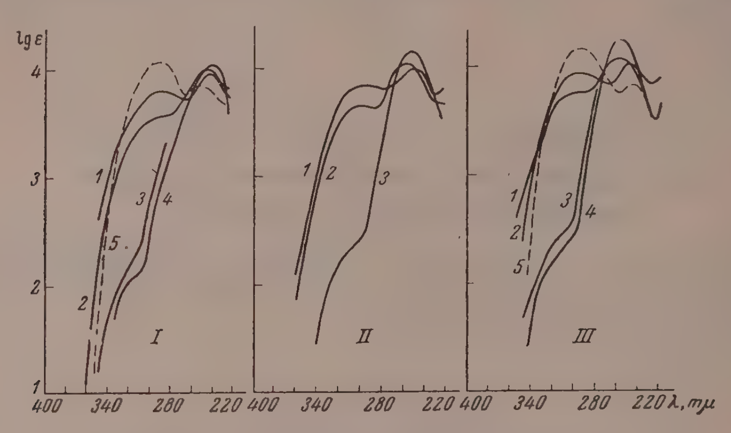
$$\underset{\text{(I)}}{RC{\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow SH}{}}}} \rightleftarrows \underset{\text{(II)}}{RC{\overset{\nearrow S}{\underset{\searrow OH}{}}}}$$

в апротонных средах — бензоле и хлорбензоле — существенно смещено в сторону тиольных форм (I). Количественно оценить содержание тионных форм (II) не оказалось возможным. Правда, в спектрах тиобензойной, *p*-бромтиобензойной и тио-*p*-толуиловой кислот в бензоле и хлорбензоле наблюдалось некоторое поглощение в виде выступа на ниспадающей ветви кривой в области ~300 mμ. Поскольку поглощение в этой области характерно для O-замещенных (тионных) эфиров, можно было подозревать присутствие 1—2% тионных форм в равновесии с 98—99% тиольных форм. Представляло интерес попытаться сместить положение равновесия в сторону тионных форм путем использования более полярных растворителей. Исследование таутомерного равновесия монотиокарбоновых кислот в водных средах потенциометрическим методом [2], которым мы с успехом пользовались при изучении других видов таутомерии, затруднено вследствие склонности этих веществ к гидролизу с выделением сероводорода. Мы исследовали эти вещества в твердом и жидком состоянии при помощи инфракрасных спектров и в растворах в спирте и диоксане при помощи ультрафиолетовых спектров. Как и в предыдущем сообщении, спектры таутомерных веществ сравнивались со спектрами их O- и S-замещенных эфиров.

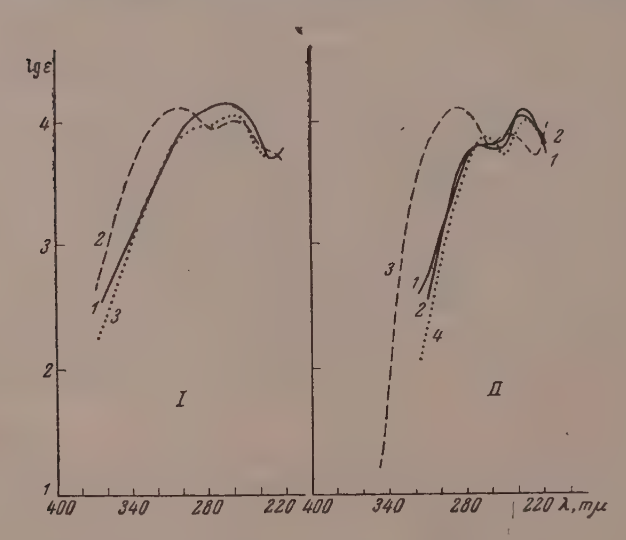
При сравнении спектров, полученных в спиртовых и диоксановых растворах, со спектрами растворов в бензоле и хлорбензоле обнаруживается, что наблюдавшееся в спектрах тиобензойной, *p*-бромтиобензойной и тио-*p*-толуиловой кислот в бензоле и хлорбензоле упомянутое некоторое поглощение в области ~300 mμ резко возросло в диоксановых и еще больше в спиртовых растворах. Вид кривых поглощения существенно изменился, заметно приблизившись по характеру к кривым поглощения O-алкилзамещенных эфиров (фиг. 1). Для производных, в которых в пара-положении фенильного ядра находились группы CF_3 и NO_2, подобного изменения спектров не наблюдалось, кривые поглощения и в этих растворителях достаточно хорошо совпадали с модельными соединениями тиольной таутомерной формы (I) (S-метиловые эфиры) (фиг. 2). Таким образом, специфичное поглощение в области 300 mμ обусловлено тионной таутомерной формой (II), находящейся в равновесии с формой (I), причем если в малополярных растворителях (бензол, хлорбензол) равновесие сильно сдвинуто в сторону формы

(I), то в диоксане и спирте содержание формы (II) становится близким или даже превосходит содержание формы (I).

Из этих данных следует также, что введение в ароматическое ядро сильных электроноакцепторных заместителей (NO_2, CF_3) приводит



Фиг. 1. Спектры поглощения в ультрафиолете:
I. Тиобензойная кислота: *1* — в этиловом спирте; *2* — в диоксане; *3* — в бензоле; *4* — в гептане; *5* — О-этилтиобензоат. II. Тио-*p*-толуиловая кислота: *1* — в этиловом спирте; *2* — в диоксане; *3* — в гептане. III. *p*-Бромтиобензойная кислота: *1* — в этиловом спирте; *2* — в диоксане; *3* — в бензоле; *4* — в гептане; *5* — О-этил-*p*-бромтиобензоат



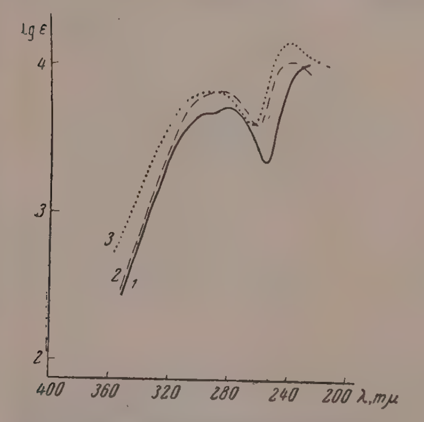
Фиг. 2. Спектры поглощения в ультрафиолете:
I. *p*-Нитротиобензойная кислота: *1* — в диоксане; *2* — О-этил-*p*-нитротиобензоат; *3* — *S*-метил-р-нитротиобензоат. II. *p*-Трифторметилтиобензойная кислота: *1* — в этиловом спирте; *2* — в диоксане; *3* — О-этилтиобензоат; *4* — *S*-метилтиобензоат

к такому сильно смещенному (в сторону формы I) положению таутомерного равновесия, которое не позволяет обнаружить спектральными методами равновесное количество формы (II) в любых растворах. Наоборот, введение в монотиобензойную кислоту электронодонорных заместителей (например, CH_3) смещает равновесие в сторону повышения содержания формы (II), что становится особенно заметным в диоксановых и спиртовых растворах. Для этого соединения, равно как

и для самой монотиобензойной кислоты и *p*-броммонотиобензойной кислоты, возможна приближенная количественная оценка содержания таутомерных форм в растворах при помощи спектров. В таблице приведено вычисленное таким образом содержание таутомерной формы (II) в процентах в сопоставлении с данными для бензольных и хлорбензольных растворов, полученными ранее.

Вещество	Содержание формы (II) в %		
	бензол — хлорбензол	диоксан	спирт
C_6H_5COSH	~1	25	48
p-BrC_6H_4COSH	~1—1,5	36	56
p-$CH_3C_6H_4COSH$	~2	38	62
p-$CF_3C_6H_4COSH$	0	0	0
p-$NO_2C_6H_4COSH$	0	0	0

При рассмотрении полученных данных следует иметь в виду, что оценка по спектрам содержания таутомерных форм в рассматриваемых соединениях может содержать некоторые погрешности. Эти погрешности могут быть обусловлены двумя обстоятельствами. С одной стороны, как мы уже указывали в предыдущем сообщении, спектры S-метилзамещенных эфиров (модельных соединений тиольных форм) несколько отличаются от спектров монотиокарбоновых кислот в таком растворителе, как н. гептан. В связи с этим при расчете констант таутомерного равновесия поглощение тиольной таутомерной формы оценивалось не по спектрам S-метиловых эфиров, а по спектрам самих кислот в гептановом растворе, в котором, как уже указывалось ранее, кислоты практически полностью существуют в тиольной форме. Таким образом, при расчете констант равновесия в спиртовых и диоксановых растворах используются данные, полученные для гептановых растворов, что может привести к погрешностям в расчете. С другой стороны, в расчете не учитывается возможность ионизации тиокарбоновых кислот в условиях измерений. Учитывая довольно высокую кислотность тиокислот (pK_a в воде порядка 4) и использование при измерениях спектров очень больших разбавлений ($V=10^4$), можно считать, что в таком растворителе, как спирт, степень ионизации может доходить до 10—15%.



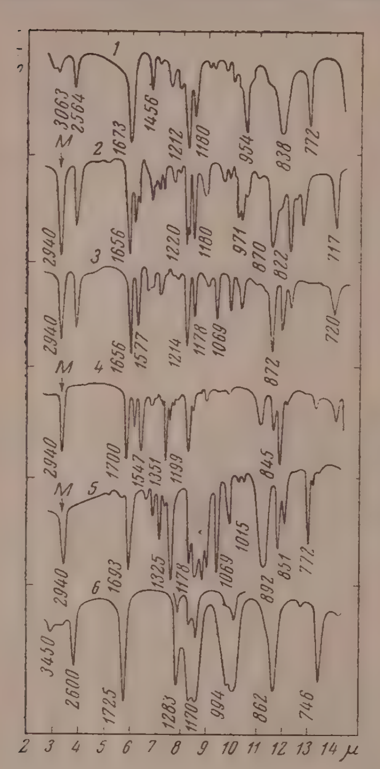
Фиг. 3. Спектры поглощения в ультрафиолете монотиокарбоновых кислот в 0,1 *N* спиртовом растворе алкоголята натрия:

1 — тиобензойная кислота; *2* — тио-*p*-толуиловая кислота; *3* — *p*-бромтиобензойная кислота

Проведенное нами измерение спектров тиокислот в 0,1 *N* спиртовом растворе алкоголята натрия, когда, очевидно, кислоты представлены полностью в форме анионов, показало (фиг. 3), что анионы тиокислот имеют значительное поглощение в той спектральной области, где находится характерная полоса тионной формы. В связи с этим наличие в растворах указанных количеств ионов может привести при расчетах к завышению содержания тионной таутомерной формы, хотя это, по-видимому, может иметь место лишь для спиртовых растворов, поскольку в диоксане степень ионизации должна быть значительно меньше.

Мы исследовали инфракрасные спектры ароматических монотиокарбоновых кислот, а также синтезированной нами, ранее не описан-

ной в литературе, трифтормонотиоуксусной кислоты. Данные инфракрасных спектров этих соединений в свободном состоянии (фиг. 4) (для C_6H_5COSH и CF_3COSH — жидкости, для остальных — кристаллы) указывают на существование всех исследуемых соединений в этих условиях в тиольной форме. Это следует из наличия в спектрах полос в области 2500—2600 *см*$^{-1}$, характерных для SH-групп, интенсивных карбонильных полос при 1670—1710 *см*$^{-1}$ и отсутствия полос в области 3000—3600 *см*$^{-1}$, характеризующих OH-группы. Правда, в толстом слое трифтортиоуксусной кислоты обнаруживается слабое поглощение в области гидроксильных полос, что можно рассматривать либо как указание на присутствие небольших равновесных количеств тионной формы, либо как следствие наличия малых количеств гидроксилсодержащих примесей. Мы склоняемся к последней точке зрения. Интересно, что для двух соединений $CF_3C_6H_4COSH$ и $NO_2C_6H_4COSH$ тиольная полоса в спектрах не обнаруживается. Однако



Фиг. 4. Инфракрасные спектры монотиокарбоновых кислот:

1 — тиобензойная кислота (жидкость). *2* — тио-*p*-толуиловая; *3* — *p*-бромтиобензойная; *4* — *p*-нитротиобензойная; *5* — p-трифторметилтиобензойная (все в кристаллах); *6* — трифтортиоуксусная (жидкость), знаком *M* обозначена полоса вазелинового масла

наличие интенсивных полос C=O при 1700 *см*$^{-1}$ и полное отсутствие поглощения, характерного для OH-групп, говорит о сохранении в этих веществах тиольного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трифтортиоуксусная кислота. 17 *г* трифторуксусной кислоты нагревались 60 час. в запаянной трубке при 120—130° с 8 *г* пятисернистого фосфора и 25 *г* нафталина. После вскрытия трубки содержимое ее отгонялось на водяной бане. Получено 4 *г* (20,6%) трифтортиоуксусной кислоты с т. кип. 37,5—38,5° (732 *мм*); n_D^{20}1,3420; d_4^{20}1,4035; очень летучая жидкость с резким неприятным запахом. Найдено: C 18,93; 18,65; H 0,85; 0,89; F 44,58; 44,34%. C_2HF_3OS. Вычислено: C 18,46; H 0,77; F 43,82%. Найдено *MR* 19,52; вычислено *MR* для $CF_3C(=O)SH$ 19,76; для $CF_3C(=S)OH$ 20,29.

Синтезы всех остальных препаратов описаны в предыдущем сообщении [1].

Инфракрасные спектры были сняты на спектрометре ИКС-11 с призмой из NaCl. Твердые вещества исследовались в виде суспензии (пасты) в вазелиновом масле, жидкости — в виде слоев толщиной 0,01—0,05 *мм*. Ультрафиолетовые спектры поглощения получены при помощи спектрофотометра СФ-4.

ВЫВОДЫ

1. Инфракрасные спектры жидких или твердых ароматических монотиокарбоновых кислот указывают на их тиольное строение.

2. В диоксановых и особенно спиртовых растворах у тиобензойной кислоты и ее производных, содержащих электронодонорные заместители, содержание тионных форм, по данным ультрафиолетовых спектров, становится близким или даже превосходящим содержание тиольных форм.

3. Введение в ароматическое ядро сильных электроноакцепторных заместителей (NO_2, CF_3) приводит к такому существенному смещению равновесия в сторону тиольных форм, что равновесное содержание тионных форм не может быть обнаружено в любых растворах спектральными методами.

4. Синтезирована трифтортиоуксусная кислота, строение которой, по данным инфракрасных спектров и молекулярной рефракции, отвечает тиольной форме.

Научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
и
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1561.
2. М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе, Докл. АН СССР **91**, 833 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Н. А. СЕМЕНОВ и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛОВ С 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕНОМ И 1,1,3-ТРИХЛОРПРОПЕНОМ-1

В одном из наших предыдущих сообщений [1] мы описали конденсацию фенола с 1,1,1-трихлорпропеном и с 1,1,3-трихлорпропеном-1 при нагревании в присутствии $AlCl_3$ или без него. Полученным соединениям было приписано строение *о*-$HOC_6H_4CH_2CH=CCl_2$ и *p*-$HOC_6H_4CH_2CH=CCl_2$ на том основании, что при окислении их метиловых эфиров были получены ортометоксибензойная и анисовая кислоты соответственно. Одновременно было показано, что реакция 1,1,1-трихлорпропена с фенолом натрия течет как по «С», так и по «О», и был выделен нейтральный продукт, которому приписано строение 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1. При замене 1,1,1-трихлорпропена на 1,1,3-трихлорпропен-1 в реакциях с фенолом и фенолятом натрия получены те же соединения.

Недавно Койман и Вагнер [2] изучили реакцию фенолята натрия с 1,1,1,3-тетрахлорбутаном. Авторы исследовали продукты реакции при помощи инфракрасных спектров и нашли, что так же, как и в изученном нами случае, имеет место образование эфира строения

$$C_6H_5OCH(CH_3)—CH=CCl_2$$

и, кроме того, орто- и пара-изомеров замещенных фенола строения $HOC_6H_4CH(CH_3)—CH=CCl_2$, причем орто-изомера получено значительно больше, чем пара-изомера. Иные результаты были сообщены в интересной работе Котляревского и Корбух [3]. По данным этих авторов реакция фенолята натрия с 1,1,1-трихлорпропеном протекает иначе, чем с 1,1,3-трихлорпропеном-1; в первом случае образуются соединения строения $C_6H_5OCCl_2—CH=CH_2$ и *p*-$HOC_6H_4CCl_2CH=CH_2$, а во втором — $C_6H_5OCH_2CH=CCl_2$ и *p*-$HOC_6H_4CH_2—CH=CCl_2$, причем ни в том, ни в другом случае орто-замещенные фенола ими выделены не были.

В настоящем сообщении мы описываем конденсацию фенола с 1,1,3-трихлорпропеном-1 с выделением орто- и пара-замещенных фенола строения $HOC_6H_4CH_2CH=CCl_2$, идентичных по константам соответствующим соединениям, полученным конденсацией фенола с 1,1,1-трихлорпропеном и описаннным нами ранее [1]. Далее мы осуществили взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена и 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенолятом натрия и калия при избытке этих фенолятов, так и при эквимолекулярных соотношениях реагентов, т. е. в условиях, описанных Котляревским и Корбух [3]. Были выделены 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1 и 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил)пропен-1. Строение замещенного по «С» фенола, полученного в условиях Котляревского и Корбух, как *о*-3,3-дихлораллилфенола (а не *p*-1,1-дихлораллилфенола, как думали эти авторы), было доказано гидролизом концентрированной серной кисло-

авторы), было доказано гидролизом концентрированной серной кислотой. Гидролиз дихлорвинильной группы при этом протекает с одновременным сульфированием бензольного ядра, поэтому в дальнейшем гидролизат разбавлялся водой и подвергался десульфированию при нагревании в запаянных стеклянных ампулах до 175—180°. Замещенный по «С» фенол орто-строения, полученный как из 1,1,1-трихлорпропена, так и из 1,1,3-трихлорпропена-1, дает один и тот же продукт — гидрокумарин, при гидролизе которого получена *о*-оксигидрокоричная кислота. Из *p*-3,3-дихлораллилфенола, при гидролизе серной кислотой с последующим десульфированием, получена *p*-оксигидрокоричная кислота.

Все замещенные по «О» фенолы имеют строение 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1, что доказано окислением их марганцевокислым калием в растворе ацетона до феноксиуксусной кислоты. Кроме того, при гидролизе 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1 с последующим десульфированием был получен бензогидропирон, а при хлорировании 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1 — соединение состава $Cl_2C_6H_3OCH_2CH{=}CCl_2$, которое при гидролизе дает β-(дихлорфенокси)пропионовую кислоту, чем также подтверждается наличие $CH_2CH{=}CCl_2$-группы в исходном феноксидихлорпропене. Следует отметить, что идентификация *о*- и *p*-дихлораллилфенолов облегчается тем, что они имеют различные температуры плавления: первое соединение плавится при 25°, второе — при 41°. Котляревский и Корбух не получили кристаллических дихлораллилфенолов и, по-видимому, имели дело со смесями. Таким образом, новое подробное исследование строения продуктов конденсации фенола с 1,1,1-трихлорпропеном и 1,1,3-трихлорпропеном-1 показало, что во всех случаях образуются только соединения, содержащие группировку — $CH_2CH{=}CCl_2$, а изомерных соединений, содержащих группировку —CCl_2—$CH{=}CH_2$ не образуется. В щелочной среде реакция течет с образованием как «О», так и «С» замещенных продуктов, причем замещение в ядро идет, в основном, в орто-положение, частично в пара-положение и совсем не идет в мета-положение. Такие же результаты получаются и с 1,1,1,3-тетрахлорпропаном, который, по-видимому, сперва дегидрохлорируется под действием фенолята, а затем образовавшийся 1,1,3-трихлорпропен-1 ведет себя уже обычным образом.

При нагревании 1,1,3-трихлорпропена-1 с *p*-хлорфенолом кроме продукта конденсации по углероду образуется также и продукт конденсации по кислороду, а именно 1,1-дихлор-3-*p*-хлорфеноксипропен-1. Эти же продукты, но в другом соотношении, получаются при конденсации *p*-хлорфенола с вышеуказанными трихлорпропенами в щелочной среде. При хлорировании полученных соединений образуются продукты состава: $Cl_2C_6H_2(OH)CH_2OH{=}CCl_2$ и $Cl_2C_6H_3OCH_2CH{=}CCl_2$, которые при гидролизе концентрированной серной кислотой легко дают кислоты вероятного строения:

$$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{—}CH_2CH_2COOH \quad \text{и} \quad \text{Cl—C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{—}OCH_2CH_2COOH$$

(Cl, C[l], OH — заместители в первом кольце; Cl — во втором)

В настоящей работе также показано, что 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1 при нагревании в присутствии хлористого алюминия изомеризуется в 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил)пропен-1. Кроме того, из смеси продуктов выделены фенол и вещество состава $C_6H_3(OH)(CH_2CH{=}CCl_2)_2$, что указывает на то, что превращение, вероятно, идет через разложение по схеме

$$C_6H_5O{-}CH_2CH{=}CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5OAlCl_2 + ClCH_2CH{=}CCl_2$$

с последующим алкилированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенолом при нагревании (опыт 1). Смесь 141 *г* фенола (1,5 *М*) и 13 *г* (0,5 *М*) 1,1,3-трихлорпропена-1 нагревалась при перемешивании в течение 20 мин., вначале при 80—90°, затем при 100—110°. Реакция прекращена, когда выделилось 17,2 *г* HCl. После отгонки в вакууме непрореагировавшего трихлорпропена и избытка фенола было получено 93 *г* высококипящих продуктов. 1,1-Дихлор-3-(*о*-оксифенил)пропен-1 отделен фракционировкой в вакууме на колонке; т. кип. 113—114° (3 *мм*); n_D^{20}1,5732; d_4^{20}1,3056; т. пл. 25° (из петролейного эфира); выход 61 *г* (60% от теорет.). Наши прежние данные [1]: т. кип. 116—117° (3 *мм*); n_D^{20}1,5727; d_4^{20}1,3050.

1,1-Дихлор-3-(*р*-оксифенил)пропен-1 выделен из остатка путем осветления последнего перегонкой с последующей перекристаллизацией из петролейного эфира; бесцветные иглы с т. пл. 41,5°; выход 19,6 *г* (19% от теорет.). Наши прежние данные [1]: т. пл. 41,5°. Доказательство строения полученных соединений — см. опыты 4, 5 и 6.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенолом в щелочной среде (опыт 2). а) При эквимолекулярном соотношении реагентов. Реакция приведена в условиях, описанных Котляревским и Корбух [3], с 0,5 *М* 1,1,3-трихлорпропена-1. После подкисления реакционной смеси соляной кислотой органическое вещество извлечено гептаном, затем гептановый раствор трижды промыт 10%-ным раствором NaOH. Не растворимый в щелочи компонент, оставшийся в гептане, в результате разгонки в вакууме дал два продукта: 1) 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1 с т. кип. 89—90° (4 *мм*); n_D^{20}1,5508; d_4^{20}1,2596. Найдено *MR* 51,42; $C_9H_8OCl_2$4⊣. Вычислено *MR* 51,07. Выход 46 *г* (45% от теорет.) Наши прежние данные [1]: т. кип. 103—104° (7 *мм*); n_D^{20}1,5534; d_4^{20}1,2718 *. Доказательство строения этого продукта см. опыты 7, 8.

2) Продукт строения $CCl_2{=}CHCH_2C_6H_4OCH_2CH{=}CCl_2$ с т. кип. 137—138° (1 *мм*); n_D^{20}1,5670; d_4^{20}1,3611; найдено *MR* 74,89. $C_{12}H_{10}OCl_4$5⊣. Вычислено *MR* 74,19. Найдено: С 46,45; 46,09; Н 3,16; 3,15; Cl 45,47; 45,16%. Вычислено: С 46,19; Н 3,23; Cl 45,46%.

При разгонке на колонке в токе азота продукта, выделенного при подкислении щелочных вытяжек, получен только 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил)-пропен-1 с т. кип. 94—95° (1,5 *мм*); 103—104° (2,5 *мм*); 114—115° (3 *мм*) 135—136° (6 *мм*); n_D^{20}1,5732; d_4^{20}1,3059. Найдено *MR* 51,16. $C_9H_8O_2Cl_2$4⊣. Вычислено *MR* 50,95. Выход 22 *г* (21% от теорет.). Вещество при охлаждении закристаллизовалось. После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 25—25,5°. Температура плавления смешанной пробы этого вещества с *о*-3,3-дихлораллилфенолом, полученным, как указано выше в опыте 1, также 25—25,5°. Кроме того, получено 3 *г* остатка, который ближе не исследован.

б) При избытке фенолята. В раствор 94 *г* фенола и 56 *г* КОН в 40 *г* H_2O в течение 15 мин. введено при перемешивании 73 *г* 1,1,3-трихлорпропена-1. Реакция течет с выделением тепла, температура смеси поддерживалась при 80—90°. Когда саморазогревание прекратилось, реакционная смесь нагревалась еще 20 мин. при этой температуре. Реакционная смесь охлаждена, подкислена и трижды экстрагирована хлороформом. После отгонки хлороформа и избытка фенола остаток перегнан в вакууме в пределах 60—155° (1 *мм*). При разгонке в токе азота этого отгона на колонке получены: 1) 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1 с т. кип. 110—111° (7 *мм*); n_D^{20}1,5508; d_4^{20}1,2598; найдено *MR* 51,41; вычислено *MR* 51,07. Выход 71 *г*

* Оказалось, что отделение 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1 от дихлораллилфенола посредством обработки продуктов реакции щелочью не приводит к получению чистого эфира. В настоящей работе после щелочной обработки продукт фракционирован на колонке, что привело к получению более чистого вещества.

(70% от теорет.); 2) 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропен-1 с т. кип. 91—92° (1 *мм*); 141—142° (7 *мм*); n_D^{20}1,5733; d_4^{20}1,3060; т. пл. 25°. Температура плавления смешанной пробы этого вещества с образцом *о*-3,3-дихлораллилфенола, полученным, как описано в опыте 1, также 25°. Выход 16,3 *г* (16% от теорет.). Кроме того, выделено 3 *г* продукта с т. кип. 137—138° (1 *мм*), по-видимому представляющего собой $CCl_2{=}CHCH_2C_6H_4OCH_2CH{=}$ $={}CCl_2$.

Конденсация 1,1,1-трихлорпропена с фенолом в щелочной среде (опыт 3): а) при эквимолекулярном соотношении реагентов. Реакция проведена в условиях, описанных Котляревским и Корбух [3]. При разгонке в токе азота продуктов конденсации, полученных из 0,5 *М* 1,1,1-трихлорпропена, на колонке выделены: 1) 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1 с т. кип. 68—69° (1 *мм*); n_D^{20}1,5510; d_4^{20}1,2600; выход 13 *г* (13% от теорет.); 2) 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропен-1 с т. кип. 90—91° (1 *мм*); n_D^{20}1,5735; d_4^{20}1,3062; т. пл. 25—25,5° (из петролейного эфира). Выход 31 *г* (30% от теорет.). Температура плавления смешанной пробы этого вещества с образцом *о*-3,3-дихлораллилфенола, полученным, как описано в опыте 1, также 25—25,5°. Кроме того, получено 29 *г* остатка.

б) при избытке фенолята. Опыт проведен точно таким же образом, как и в случае 1,1,3-трихлорпропена-1. При разгонке в токе азота продуктов конденсации, полученных из 0,5 *М* 1,1,1-трихлорпропена, на колонке выделены: 1) 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1 с т. кип. 68—69° (1 *мм*); n_D^{20}1,5510; d_4^{20}1,2594; выход 69 *г* (68% от теорет.); 2) 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропен-1 с т. кип. 90—91° (1 *мм*); n_D^{20}1,5730; d_4^{20}1,3058; т. пл. 25—25,5°; выход 15 *г* (15% от теорет.). Температура плавления смешанной пробы этого вещества с *о*-3,3-дихлораллилфенолом, полученным, как описано в опыте 1, также 25—25,5°. Кроме того, получено 12 *г* высококипящего остатка, который ближе не исследован.

Получение орто-оксигидрокоричной кислоты из *о*-$HOC_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ (опыт 4). Гидролиз 6 *г* (0,03 *М*) 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропена-1, полученного, как описано в опытах 1—3, проведен при нагревании (80—90°) и энергичном перемешивании с 30 *г* концентрированной серной кислоты до прекращения выделения хлористого водорода. Гидролиз проходит с одновременным сульфированием ядра, поэтому полученный гомогенный раствор был разбавлен двойным по весу количеством воды, запаян в стеклянную ампулу и в течение 2 час. нагревался при 175—180° в печи Кариуса с целью десульфирования. Выделившееся в результате десульфирования масло извлечено хлороформом, хлороформ отогнан, а остаток перегнан в вакууме. Получено не растворимое в холодной щелочи вещество с т. кип. 125—126° (6 *мм*); n_D^{20}1,5570; d_4^{20}1,1982; выход 3 *г* (70% от теорет.) Найдено *MR* 39,81 вычислено *MR* 39,62. При растворении полученного вещества в теплой щелочи с последующим подкислением концентрированной соляной кислотой из раствора при его охлаждении выпали бесцветные кристаллы в виде больших игл. После перекристаллизации т. пл. 87—87,5°. Литературные данные для 2-оксигидрокоричной кислоты [4]: т. пл. 83—84°. Найдено: С 65,11; 65,13; Н 5,97; 5,94%. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено: С 65,05; Н 6,06%. Те же результаты были получены на примере 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропена-1, полученного в условиях Котляревского и Корбух, как описано в опыте 3.

Хлорирование 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропена-1 (опыт. 5). Раствор 40,6 (0,2 *М*) 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропена-1 с т. кип. 113—114° (3 *мм*); n_D^{20}1,5732; d_4^{20}1,3056 и т. пл. 25° в 80 *г* четыреххлористого угле-

рода хлорировался при 22—27° в течение 90 мин. до прекращения выделения хлористого водорода. При разгонке продуктов реакции выделена фракция с т. кип. 145—150° (3 *мм*). Выход 37 *г*; кроме того получено 16 *г* неперегоняющегося остатка. Летучая фракция в течение 1 часа перемешивалась с концентрированной H_2SO_4 с целью отделения всех примесей, способных сульфироваться, затем была промыта и вновь перегнана. Получено бесцветное вещество с т. кип. 129—130° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,5890; d_4^{20}1,4920. Выход 35 *г* (64% от теорет.)

В результате гидролиза 27,1 *г* (0,1 *М*) этого продукта 98%-ной серной кислотой при 70—100° до прекращения выделения хлористого водорода и последующей обработки гидролизата было получено 25,5 *г* сырой кислоты. После перекристаллизации из гептана, а затем из горячей воды, получены бесцветные кристаллы с т. пл. 122°. Литературные данные для 3,5-дихлор-2-оксигидрокоричной кислоты [5]: т. пл. 122° (из H_2O). Найдено: С 46,44; 46,28; Н 3,55; 3,56; Cl 30,45; 30,16%; $C_9H_8O_3Cl_2$. Вычислено: С 45,99; Н 3,43; Cl 30,17%.

Получение 4-оксигидрокоричной кислоты из *p*-$HOC_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ (опыт 6). Из 10,2 *г* (0,05 *М*) 1,1-дихлор-3-(*p*-оксифенил) пропена-1 с т. пл. 41° при нагревании с 40 *г* H_2SO_4 (96%-ная) при 40—45° до прекращения выделения хлористого водорода получена, при охлаждении гидролизата, кристаллическая сульфокислота. Выход сырой кислоты 14 *г*. Часть сульфокислоты (8 *г*) растворена в 100 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и подвергнута десульфированию в стеклянной ампуле при нагревании до 175° в течение 2 час. При охлаждении полученного гомогенного раствора выпала *p*-оксигидрокоричная кислота в виде блестящих чешуек. Выход 4,7 *г* (87% от теорет.). После перекристаллизации из воды т. пл. 128°. Литературные данные для *p*-оксигидрокоричной кислоты [6]: т. пл. 128—129°. Найдено: С 64,65; 64,56; Н 6,03; 5,98%. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено: С 64,90; Н 6,04%.

Окисление 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1 (опыт 7). В раствор 20,3 *г* $C_6H_5OCH_2CH{=}CCl_2$ с т. кип. 68—69° (1 *мм*); n_D^{20}1,5510; d_4^{20}1,2600 в 400 *мл* ацетона небольшими порциями добавлялся $KMnO_4$, и смесь перемешивалась при комнатной температуре. Добавление $KMnO_4$ прекращено, когда раствор перестал обесцвечиваться. Осадок MnO_2 отфильтрован и трижды промыт горячим ацетоном, затем осадок несколько раз обработан кипящей водой. Соединенные вместе водные вытяжки упарены до 50—75 *мл* и подкислены соляной кислотой. Выделившаяся кристаллическая феноксиуксусная кислота отделена, высушена и перекристаллизована из гептана; т. пл. 99°; выход 7,9 *г* (52% от теорет.) Литературные данные для феноксиуксусной кислоты [7]: т. пл. 98—99°. Найдено: С 63,15; 63,37; Н 5,30; 5,31%. $C_8H_8O_3$. Вычислено: С 63,15; Н 5,30%.

Хлорирование 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1 (опыт 8). Раствор 40,7 *г* (0,2 *М*) $C_6H_5OCH_2CH{=}CCl_2$ в 80 *г* CCl_4 насыщался током хлора при 40° в течение 45 мин. до выделения 9 *г* хлористого водорода. После отгонки растворителя остаток разогнан из колбы Фаворского. Получены две фракции: Фр. I с т. кип. 107—108° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,5650; d_4^{20}1,3756; выход 30 *г*. Вещество при охлаждении частично закристаллизовывалось. Выделенные кристаллы имеют т. пл. 29° (из петролейного эфира) и не показывают депрессии температуры плавления смешанной пробы с заведомым образцом *p*-$ClC_6H_5OCH_2CH{=}CCl_2$, получение которого описано в опытах 9,10. Вещество легко гидролизуется серной кислотой, однако при этом полностью сульфируется.

Фр. II с т. кип. 121—122° (1 *мм*); n_D^{20}1,5760; d_4^{20}1,4650; выход 16 *г*. Найдено: С 39,75; 39,90; Н 2,27; 2,30%. $Cl_2C_6H_3OCH_2CH{=}CCl_2$. Вычислено: С 39,74; Н 2,22%. При гидролизе 16 *г* этого вещества серной кислотой получено 10 *г* сырого кристаллического продукта, который после отделе-

ния от нейтральных примесей раствором соды и последующей перекристаллизации из горячей воды с очисткой активированным углем имеет т. пл. 118—119,5°; выход 9,4 *г*. Найдено: C 45,97; 45,76; H 3,51; 3,57; Cl 29,43; 30,02%. $C_9H_6O_3Cl_2$. Вычислено: C 45,99; H 3,43; Cl 30,17%.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с *p*-хлорфенолом при нагревании (опыт 9). Смесь 128 *г* (1 *М*) *p*-хлорфенола и 73 *г* (0,5 *М*) 1,1,3-трихлорпропена-1 нагрета до кипения и начала выделения хлористого водорода (145°), затем нагревание продолжалось еще 1,5 часа. Реакция прекращена, когда выделилось 12,2 *г* HCl и температура смеси повысилась до 180°. После отгонки непрореагировавшего трихлорпропена и избытка *p*-хлорфенола остаток обработан 5%-ным раствором KOH, и нерастворимая в щелочи часть извлечена гептаном. Гептан отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получен 3-(*p*-хлорфенокси)-1,1-дихлорпропен-1 с т. кип. 101—102° (1 *мм*); n_D^{20}1,5642; d_4^{20}1,3716. Найдено *MR* 56,59. $C_9H_7OCl_3$4⊣. Вычислено *MR* 55,94; т. пл. 29—29,5° (из гептана). Выход 17 *г* (21% от теорет., считая на прореагировавший трихлорпропен). Найдено: C 45,49; 45,73; H 2,94; 2,88; Cl 44,63; 44,41%. Вычислено: C 45,52; H 2,97; Cl 44,78%.

После подкисления щелочной вытяжки и последующей перегонки выделившегося масла в вакууме получен фенольный продукт, по-видимому

строения [Cl, OH-замещенное бензольное кольцо]—$CH_2CH{=}CCl_2$, т. кип. 136—137° (3 *мм*); 120—121° (1 *мм*); n_D^{20}1,5810; d_4^{20}1,4105. Найдено *MR* 56,11. $C_9H_7OCl_3$4⊣. Вычислено *MR* 55,82. Выход 38 *г* (48% от теорет.). Найдено: C 45,67; 45,82; H 2,87, 3,01%. Вычислено: C 45,52; H 2,97%. Кроме того, получено 11 *г* высококипящего остатка, который ближе не исследован.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с *p*-хлорфенолятом натрия (опыт 10). Реакция между 73 *г* (0,5 *М*) $ClCH_2CH{=}CCl_2$ и 102 *г* (0,8 *М*) *p*-ClC_6H_4OH в растворе 32 *г* (0,8 *М*) NaOH в 25 *мл* H_2O проведена точно так же, как описано для случая фенола в опыте 2.

Реакционная смесь охлаждена, подкислена разбавленной соляной кислотой и экстрагирована хлороформом. После отгонки растворителя и избытка *p*-хлорфенола были получены: 1) 1,1-дихлор-3-(*p*-хлорфенокси) пропен-1 с т. кип. 101—102° (1 *мм*); n_D^{20}1,5650; d_4^{20}1,3720; т. пл. 29°; выход 49 *г* (41% от теорет.) Это вещество не растворимо в разбавленной щелочи, при обработке концентрированной H_2SO_4 гидролизуется с выделением хлористого водорода и одновременным сульфированием в ядро; 2) продукт с т. кип. 120—121° (1 *мм*); n_D^{20}1,5815; d_4^{20}1,4108. Это соединение по константам идентично веществу того же состава, описанному в предыдущем опыте, и, по-видимому, является 1,1-дихлор-3-(5-хлор-2-оксифенил) пропеном-1. Выход 25 *г* (21% от теорет.) Вещество растворимо в разбавленной щелочи и тоже гидролизуется при обработке концентрированной H_2SO_4 с выделением HCl и одновременным сульфированием. Кроме того, получено 26 *г* высококипящего остатка, содержащего более высокоалкилированные продукты.

Конденсация 1,1,1,3-тетрахлорпропана с фенолом в щелочной среде (опыт 11). Смесь 188 *г* (2 *М*) фенола, 112 *г* (2 *М*) KOH, 80 *мл* H_2O и 182 *г* (1 *М*) тетрахлорпропана нагревалась при перемешивании при 95—100° в течение 1 часа. Выделившийся KCl отфильтрован и промыт ацетоном (получено 73 *г* KCl), маточный раствор обработан разбавленной соляной кислотой и экстрагирован хлороформом. После отгонки хлороформа из остатка отогнан с водяным паром не вступивший в реакцию тетрахлорпропан (72 *г*). При перегонке тяжелого масла, предварительно освобожденного от избытка фенола, получено 66 *г* фракции с т. кип. 60—150° (1 мин.) и 29 *г* нелетучего остатка. Повторная разгонка летучей фракции на колонке в токе азота дала два основных продукта: 1,1-дихлор-3-феноксипропен-1

с т. кип. 68 — 69° (1 *мм*); n_D^{20}1,5500; d_4^{20}1,2603; выход 28 *г* и 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил) пропен-1 с т. кип. 90 — 91° (1 *мм*); n_D^{20}1,5740; d_4^{20}1,3031; т. пл. 25° (из петролейного эфира). Депрессии температуры плавления смешанной пробы с ранее полученным образцом 1,1-дихлор-3-(*о*-оксифенил)-пропеном-1 не дает; выход 31 *г*.

Изомеризация 1,1-дихлор-3-феноксипропена-1 под действием хлористого алюминия (опыт 12). Смесь 51 *г* (0,25 *М*) $C_6H_5OCH_2CH{=}CCl_2$, 30 *г* н. гептана и 3 *г* хлористого алюминия нагревалась при 80° при перемешивании в течение 30 мин. После обработки реакционной смеси разбавленной соляной кислотой и извлечения масла гептаном гептановые вытяжки были высушены, гептан отделен, а остаток разогнан на колонке. Получены фенол, немного исходного феноксипроизводного и 3-(*о*-оксифенил)-1,1-дихлорпропен-1 с т. кип. 90—91° (1 *мм*); n_D^{20}1,5736; d_4^{20}1,3070 и т. пл. 25°; выход 30 *г*. Кроме того, получен высококипящий продукт, полностью растворимый в щелочи (7 *г*).

ВЫВОДЫ

1. При конденсации 1,1,1-трихлорпропена или 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенолятом натрия или калия имеет место алкилирование как по углероду, так и по кислороду с образованием продуктов строения $C_6H_5OCH_2CH{=}CCl_2$ и *о*-$HOC_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$. Соединения, содержащие группировку —CCl_2—$CH{=}CH_2$, не образуются.

2. При конденсации этих же трихлорпропенов с фенолом образуются *о*- и *р*-3,3-дихлораллилфенолы.

3. Взаимодействие 1,1,3-трихлорпропена-1 с *р*-хлорфенолом или *р*-хлорфенолятом натрия приводит к продуктам алкилирования по углероду и кислороду состава *р*-$ClC_6H_4OCH_2CH{=}CCl_2$ и $ClC_6H_3(OH)CH_2CH{=}CCl_2$.

4. 1,1-Дихлор-3-феноксипропен-1 в присутствии $AlCl_3$ изомеризуется в *о*-3,3-дихлораллилфенол.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 993.
2. P. C. Kooyman, W. M. Wagner, Rec. **77**, 923 (1958).
3. И. Л. Котляревский и А. И. Корбух, Тр. Восточно-Сибирского филиала АН СССР, Серия хим., 1956, стр. 26.
4. Marui, Sci. Rep. Tohoku Univ. **17**, 699 (1928).
5. Герм. пат. 386619; Chem. Zbl. **1924**, I. 2633.
6. C. Stöhr, Liebigs Ann. Chem. **225**, 62 (1884).
7. A. Hantzsch, Ber. **19**, 1296 (1886).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Л. И. ЗАХАРКИН и Л. П. СОРОКИНА

СИНТЕЗ 5,5-ДИХЛОРПЕНТАДИЕН-2,4-АЛЯ И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

При конденсации β, β-дихлоракролеина с карбонильными соединениями нами [1] ранее был получен ряд дихлордиеновых кетонов строения $RCOCR' = CH - CH = CCl_2$. Этим способом не мог быть синтезирован 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аль $CCl_2 = CH - CH = CH - CHO$, являющийся винилогом β, β-дихлоракролеина. В настоящей работе мы нашли, что 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аль с высоким выходом получается по схеме

$$CCl_2 = CH - CHClOC_2H_5 + CH_2 = CHOC_2H_5 \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$\rightarrow CCl_2 = CH - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH} - CH_2CHClOC_2H_5 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CCl_2 = CH - CH = CH - CHO$$

При конденсации легко доступного 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1 [2] с этилвиниловым эфиром в присутствии небольшого количества хлористого цинка при температуре ниже нуля с высоким выходом образуется 1,1,5-трихлор-3,5-диэтоксипентен-1, который без выделения из реакционной среды подвергается гидролизу разбавленной соляной кислотой с одновременной отгонкой с паром образующегося дихлорпентадиеналя. Конденсация диэтилацеталя β, β-дихлоракролеина с этилвиниловым эфиром в присутствии хлористого цинка приводит к 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентену-1. Выход продукта конденсации в этом случае ниже, чем для 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1. При гидролизе 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентена-1 разбавленной соляной кислотой получается с хорошим выходом дихлорпентадиеналь

$$CCl_2 = CH - CH\,(OC_2H_5)_2 + CH_2 = CHOC_2H_5 \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$\rightarrow CCl_2 = CH - CH\,(OC_2H_5)\,CH_2CH\,(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CCl_2 = CH - CH = CH - CHO$$

Была предпринята попытка получить дихлорпентадиеналь также другим путем. Имелось указание в патентной литературе [3], что при взаимодействии четыреххлористого углерода с винилацетатом в присутствии перекисей бензоила образуется смесь теломеров строения $CCl_3\,(CH_2CHOCOCH_3)_n\,Cl$. Оказалось, что при проведении этой реакции в присутствии азодинитрила изомасляной кислоты и при молярном соотношении $CCl_4 : CH_3COOCH = CH_2$, равном четырем, главными продуктами являются теломеры с $n = 1$ и 2. При гидролизе соляной кислотой и перегонке с водяным паром 1,1,1,5-тетрахлор-3,5-диацетоксипентана образуется 5,5,5-трихлорпентен-2-аль в смеси с дихлорпентадиеналем

$$CCl_3CH_2CH\,(OCOCH_3)\,CH_2CHClOCOCH_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O}$$

$$\rightarrow CCl_3GH_2CH = CH - CHO + CCl_2 = CH - CH = CH - CHO$$

1,1,1,3-Тетрахлор-3-ацетоксипропан в этих условиях нацело превращается в β, β-дихлоракролеин.

При действии 2,4-динитрофенилгидразина в кислой среде на тетрахлордиацетоксипентан образуется гидразон 5,5,5-трихлорпентен-2-аля. 5,5-Дихлорпентадиен-2,4-аль представляет собой светло-желтую жидкость, легко окисляющуюся на воздухе в 5,5-дихлорпентадиен-2,4-овую кислоту

$$CCl_2 = CH - CH = CH - CHO \xrightarrow{O_2} CCl_2 = CH - CH = CH - COOH$$

К дихлорпентадиеналю гладко присоединяется одна молекула брома в растворе четыреххлористого углерода. Полученный 2,3-дибром-5,5-дихлорпентен-4-аль при стоянии отщепляет бромистый водород, превращаясь в кристаллический 2-бром-5,5-дихлорпентадиен-1,4-аль

$$CCl_2 = CH - CH = CH - CHO + Br_2 \rightarrow CCl_2 = CH - CHBr - CHBrCHO \rightarrow$$
$$\rightarrow CCl_2 = CH - CH = CBr - CHO$$

Дихлорпентадиеналь легко конденсируется с ацетофеном в присутствии хлористого водорода, давая соответствующий триеновый кетон

$$C_6H_5COCH_3 + CCl_2 = CH - CH = CH - CHO \xrightarrow{H^+}$$
$$\rightarrow C_6H_5COCH = CH - CH = CH - CH = CCl_2$$

При нагревании дихлорпентадиеналя в растворе уксусной кислоты образуется α-пирон

$$CCl_2 = CH - CH = CH - CHO \xrightarrow{CH_3COOH} \text{α-пирон (цикл: CH, HC, CH, HC, CO, O)}$$

Дихлорпентадиеналь может быть использован для синтеза диеновых кислот по следующей схеме:

$$CCl_2 = CH - CH = CH - CHO + RMgX \rightarrow RCH(OH)CH = CH - CH = CCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH = CH - CH = CH - COOH$$

В случае R = Ar превращение дихлордиенового спирта в соответствующую диеновую кислоту протекает, как нами показано ранее [4], под действием кислот в результате анионотропной аллильной перегруппировки. В случае R = алкил дихлордиеновый спирт не подвергается анионотропной аллильной перегруппировке, а отщепляет воду, давая дихлортриен. Так, при нагревании 1,1-дихлор-5-оксигептадиена-1,3 в водно-диоксановом растворе в присутствии серной кислоты был получен только 1,1-дихлоргептатриен-1,3,5

$$CCl_2 = CH - CH = CH - CHO + C_2H_5MgBr \rightarrow C_2H_5CH(OH)CH = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{H^+}$$
$$\rightarrow CH_3CH = CH - CH = CH - CH = CCl_2$$

В случае R = алкил превращение в диеновую кислоту достигается щелочным гидролизом дихлорвинильной группы, одновременно происходит отщепление воды. Так, при нагревании 1,1-дихлор-5-оксиоктадиена-1,3 с раствором едкого кали в диэтиленгликоле образуется октадиен-2,4-овая кислота

$$CCl_2 = CH - CH = CH - CHO + C_3H_7MgBr \rightarrow C_3H_7CH(OH)CH = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow[H_2O]{KOH}$$
$$\rightarrow C_3H_7CH = CH - CH = CH - COOH$$

При взаимодействии гексинмагнийбромида с дихлорпентадиеналем был получен ацетиленовый спирт; при нагревании в водно-диоксановом растворе в присутствии серной кислоты он претерпевает как анионотропную аллильную перегруппировку с образованием ацетилендиеновой кислоты, так и перегруппировку в дихлортриеновый кетон,

$$C_4H_9C \equiv CMgBr + CCl_2 = CH - CH = CH - CHO \rightarrow C_4H_9C \equiv C - CH(OH)CH =$$
$$= CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{H^+} C_4H_9COCH = CH - CH = CH - CH = CCl_2 + C_4H_9C \equiv$$
$$\equiv C - CH = CH - CH = CH - COOH$$

Кетон образуется в большем количестве, чем кислота.

Диэтилацеталь дихлорпентадиеналя получен отщеплением молекулы спирта от 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентена-1 при нагревании с $KHSO_4$. При нагревании его с едким кали он отщепляет хлористый водород и дает хлорацетиленовое соединение

$$CCl_2 = CH - \underset{}{\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}H}} - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{KHSO_4} CCl_2 = CH -$$
$$- CH = CH - CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{KOH} ClC \equiv C - CH = CH - CH(OC_2H_5)_2.$$

При действии натрия на 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентен-1 и последующим разложением продуктов реакции водой образуется с высоким выходом 1,1,3-триэтоксипентин-4

$$CCl_2 = CH - \overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}H} - CH_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[H_2O]{Na} HC \equiv C - \overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}H} - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,5-Трихлор-3,5-диэтоксипентен-1. К 50 *г* 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1, к которым добавлен раствор 0,3 *г* хлористого цинка в 2 *г* этилацетата, при перемешивании постепенно прибавлено 20 *г* винилэтилового эфира при температуре —5÷3°. После этого раствор оставляют стоять в течение получаса. После добавления 2 *г* тонкоизмельченного прокаленного поташа смесь перемешивалась в течение 20 мин.; осадок отфильтрован, фильтрат перегнан в вакууме. Получено 62,2 *г* 1,1,5-трихлор-3,5-диэтоксипентена-1 с т. кип. 85—86° (2 *мм*); n_D^{20}1,4672; d_4^{20}1,1677. Найдено: С 41,58; 41,60; Н 5,89; 5,84%. $C_9H_{15}Cl_3O_2$. Вычислено: С 41,30; Н 5,73%.

1,1-Дихлор-3,5,5-триэтоксипентен-1. К 59 *г* 1,1-дихлор-3-3-диэтоксипропена-1 и 8,5 *мл* 10%-ного раствора хлористого цинка в этилацетате при перемешивании постепенно прибавлено 27 *г* винилэтилового эфира с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 45°. После прибавления всего винилэтилового эфира реакционную смесь перемешивали 1 час при 45° и 1,5 часа при 50—60°. Охлажденная реакционная смесь разбавлена равным объемом эфира, промыта 5%-ным раствором едкого натра и высушена над поташом. При перегонке в вакууме получено 20,3 *г* исходного дихлордиэтоксипропена и 37,2 *г* (70,5% от теории на вступивший в реакцию дихлордиэтоксипропен) 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентена-1 с т. кип. 96—98° (2 *мм*); n_D^{20}1,4480; d_4^{20}1,0752;

найдено MR 67,49; вычислено MR 67,20. Найдено: С 48,78; 48,76; Н 7,31; 7,31%. $C_{11}H_{20}Cl_2O_3$. Вычислено: С 48,70; Н 7,38%.

5,5-Дихлорпентадиен-2-4-аль. К продукту реакции из 50 *г* трихлорэтоксипропена и 19 *г* винилэтилового эфира добавлено 20 *мл* концентрированной соляной кислоты и 20 *мл* воды, и смесь перегнана с паром. Полученное в дистиллате масло экстрагировано хлороформом и высушено над хлористым кальцием. Получено 30 *г* (67,8% от теорет.) 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аля с т. кип. 76—77° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5949; d_4^{20} 1,3124. Найдено: С 39,77; 39,58; Н 2,84; 2,78%. $C_5H_4Cl_2O$. Вычислено: С 39,73; Н 2,64%.

2,4-Динитрофенилгидразон имел т. пл. 174—175° (из уксусной кислоты). Найдено: N 16,98; 17,06%. $C_{11}H_8Cl_2N_4O_4$. Вычислено: N 16,98%. Семикарбазон имел т. пл. 189—190° (из спирта). Найдено: N 20,02; 19,84%. $C_6H_7Cl_2N_3O$. Вычислено: N 20,18%.

К 20 *г* 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентена добавлено 15 *мл* концентрированной соляной кислоты и 10 *мл* воды, и смесь перегнана с водяным паром. Полученное в дистиллате масло экстрагировано хлороформом. При перегонке получено 8,1 *г* (78% от теорет.) 5,5-дихлорпентадиеналя с т. кип. 76—77° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5945.

1,1,1,5-Тетрахлор-3,5-диацетоксипентан. В 450 *г* сухого четыреххлористого углерода и 0,5 *г* азодинитрила изомасляной кислоты в течение часа прибавлено 120 *г* винилацетата, содержащего 0,5 *г* азодинитрила изомасляной кислоты, при 75—76°. Затем раствор кипятили в течение 2,5 часа. Избыток четыреххлористого углерода отогнан в вакууме, остаток перегнан. Получено 60,3 *г* 1,1,1,3-тетрахлор-3-ацетоксипропана и 121 *г* 1,1,1,5-тетрахлор-3,5-диацетоксипентана с т. кип. 123—125° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,3814; найдено MR 66,68; вычислено MR 66,84. Найдено: С 33,13; 33,23; Н 3,73; 3,73%. $C_9H_{12}Cl_4O_4$. Вычислено: С 32,92; Н 3,66%.

При действии 2,4-динитрофенилгидразина в спиртовой среде в присутствии серной кислоты получен 2,4-динитрофенилгидразон 5,5,5-трихлорпентен-2-аля с т. пл. 147—148° (из уксусной кислоты). Найдено: N 15,52; 15,31%. $C_{11}H_9Cl_3N_4O_4$. Вычислено: N 15,24%.

Гидролиз 1, 1, 1,5-тетрахлор-3,5-диацетоксипентана. После отгонки тетрахлорацетоксипропана (из опыта, проведенного с 200 *г* винилацетата) к остатку (250 *г*) добавлено 75 *мл* концентрированной соляной кислоты и 35 *мл* воды, и смесь перегнана с водяным паром. Дистиллат экстрагирован хлороформом. После сушки над хлористым кальцием растворитель удален, а остаток перегнан в вакууме. Получено 61,2 *г* смеси 5,5,5-трихлорпентен-2-аля и дихлорпентадиеналя с т. кип. 78—80° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5742; d_4^{20} 1,3278. Найдено: С 37,31; Н 2,66; Cl 50,02%.

При обработке смеси 2,4-динитрофенилгидразином получен гидразон дихлорпентадиеналя с т. пл. 174—175°. При гидролизе в аналогичных условиях 150 *г* 1,1,1,3-тетратхлор-3-ацетоксипропана получено 61 *г* (78% от теорет.) β,β-дихлоракролеина с т. кип. 125—126°; n_D^{20} 1,5080. Литературные данные [5]: т. кип. 124—125°; n_D^{20} 1,5090.

5,5-Дихлорпентадиен-2,4-овая кслота. При стоянии на воздухе дихлорпентадиеналя получена 5,5-дихлорпентадиен-2,4-овая кислота (выход 24% от теорет.) с т. пл. 120—122° (из петролейного эфира). Смешанная проба с кислотой, полученной окислением дихлорпентадиеналя влажной окисью серебра, плавится при 120—122°. Найдено: С 36,16; 36,28; Н 2,43; 2,55%. $C_5H_4Cl_2O_2$. Вычислено: С 35,92; 82,39%.

2,3-Дибром-5,5-дихлорпентен-4-аль. К раствору 44 *г* дихлорпентадиеналя в 100 *мл* четыреххлористого углерода при 5—10° медленно прибавлено 45 *г* брома. Растворитель отогнан в вакууме, а остаток перегнан в вакууме. Получено 86,3 *г* 2,3-дибром-5,5-дихлорпентен-4-аля с

т. кип. 90—91° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5823; d_4^{20} 2,0135. Найдено: С 19,74; 19,64; Н 1,33; 1,30%. $C_5H_4Br_2Cl_2O$. Вычислено: С 19,30; Н 1,28%.

При стоянии легко отщепляет бромистый водород, давая 2-бром-5,5-дихлорпентадиеналь; т. пл. 97—98° (из спирта). Найдено: С 26,53; 26,23; Н 1,47; 1,26%. $C_5H_3BrCl_2O$. Вычислено: С 26,12; Н 1,30%.

При действии 2,4-динитрофенилгидразина на 2,3-дибром-5,5-дихлорпентеналь или на 2-бром-5,5-дихлорпентадиеналь образуется один и тот же гидразон с т. пл. 215—216° (из уксусной кислоты). Найдено: N 13,76; 13,76%. $C_{11}H_4BrClN_4O_4$. Вычислено: N 13,72%.

α-Пирон. Раствор 7 *г* дихлорпентадиеналя в 15 *мл* уксусной кислоты кипятили в течение 6 час. После отгонки в вакууме уксусной кислоты получено 1,8 *г* (38% от теорет.) α-пирона с т. пл. 78—80° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 1,2039. Литературные данные [6]: $d_4^{19,5}$ 1,2006

При нагревании α-пирона с малеиновым ангидридом получен кристаллический аддукт с т. пл. 187° (из ацетонитрила). Литературные данные [7]: аддукт — т. пл. 187°. Найдено: С 55,64; 55,64; Н 3,18; 3,05%. $C_9H_6O_5$. Вычислено: С 55,67; Н 3,11%.

Наряду с α-пироном получено 1,5 *г* продукта с т. кип. 124—125° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,2733, который при обработке 2,4-динитрофенилгидразином образует гидразон с т. пл. 174—175°, не дающий депрессии температуры плавления с 2,4-динитрофенилгидразоном 5,5-дихлорпентадиеналя.

1,1-Дихлор-7-фенилгептатриен-1,3,5-он-6. Смесь 10 *г* дихлорпентадиеналя и 8 *г* ацетофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 20 мин. при охлаждении ледяной водой. Полученный твердый продукт перекристаллизован из спирта, выход 14 *г*, т. пл. 119—120°. Найдено: С 61,60; 61,71; Н 4,04; 4,09%. $C_{13}H_{10}Cl_2O$. Вычислено: С 61,65; Н 3,95%.

1,1-Дихлор-5-оксигептадиен-1,3. К этилмагнийбромиду (из 35 *г* бромистого этила и 8 *г* магния) в 80 *мл* эфира постепенно прибавлено 38 *г* дихлорпентадиеналя. Получено 42,1 *г* 1,1-дихлор-5-оксигептадиена-1,3 с т. кип. 101—102° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5312; d_4^{20} 1,1886. Найдено: С 46,21; 46,18; Н 5,34; 5,43%. $C_7H_{10}Cl_2O$. Вычислено: С 46,40; Н 5,52%.

При нагревании раствора 10 *г* дихлороксигептадиена в 70 *мл* диоксана и 3 *мл* воды, содержащего 0,5 *мл* концентрированной серной кислоты, в течение 4 час. не получено кислых продуктов реакции. Единственным нейтральным продуктом реакции является 1,1-дихлоргептатриен-1,3,5 с т. кип. 74—75° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5766; d_4^{20} 1,1133. Найдено: С 51,34; 51,41; Н 4,82; 4,70%. $C_7H_8Cl_2$. Вычислено: С 51,53; Н 4,90%.

1,1-Дихлор-5-оксиоктадиен-1,3. К пропилмагнийбромиду (из 28 *г* н.пропилбромида и 3,4 *г* магния) в 60 *мл* эфира при комнатной температуре прибавлено 26 *г* дихлорпентадиеналя в 20 *мл* эфира. После нагревания в течение 15 мин. смесь охлаждена и вылита в подкисленную воду. Получено 26,8 *г* 1,1-дихлор-5-оксиоктадиена-1,3 с т. кип. 102—103° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,1547. Найдено: С 49,34; 49,01; Н 5,86; 5,96%. $C_8H_{12}Cl_2O$. Вычислено: С 49,23; Н 6,15%.

Октадиен-2,4-овая кислота. В раствор 43 *г* едкого кали в 86 *мл* диэтиленгликоля и 8,6 *мл* воды при 100° при перемешивании постепенно прибавлено 26 *г* дихлороксиоктадиена. Затем смесь нагревалась при 120—125° в течение 5 час.; после охлаждения добавленая вода, и смесь экстрагирована эфиром. Щелочной раствор отделен, подкислен соляной кислотой и тщательно экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен над сернокислым натрием. Получено 8,1 *г* смеси октадиеновых кислот (жидкая и кристаллическая) с т. кип. 130—180° (4 *мм*). Кристаллическая кислота имела т. пл. 75,5—76° (из петролейного эфира). Найдено: С 68,85; 68,66; Н 8,31; 8,54%. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено: С 68,57; Н 8,57%.

Жидкая кислота имела т. кип. 114—115° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5057; d_4^{20} 0,9767. Найдено: С 68,35; 68,21; Н 8,65; 8,72%. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено: С 68,57; Н 8,57%.

При гидрировании жидкой и кристаллической октадиеновой кислоты получена каприловая кислота, которая идентифицирована через амид; т. пл. 105—106°. Смешанная проба амида с известным образцом амида каприловой кислоты плавится при 105—106°.

1,1-Дихлор-5-оксиундекадиен-1,2-ин-6. К гексинмагнийбромиду (из 14 *г* бутилацетилена) в 50 *мл* эфира постепенно прибавлено 18 *г* дихлорпентадиеналя при кипении эфира. После кипения в течение 3 час. раствор охлажден и разложен подкисленной водой. Эфирный раствор отделен и высушен над поташом. Получено 20,3 *г* 1,1-дихлор-5-оксиундекадиен-1,2-ина-6 с т. кип. 145—146° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,1264. Найдено: С 56,45; 56,42; Н 5,98; 6,00%. $C_{11}H_{14}Cl_2O$. Вычислено: С 56,65; Н 6,00%.

Изомеризация 1,1-дихлор-5-оксиундекадиен-1,2-ина-6. Раствор 14 *г* дихлороксиундекадиенина в 70 *мл* диоксана и 4 *мл* воды в присутствии 0,5 *мл* концентрированной серной кислоты нагрет при кипении в течение 6 час. После охлаждения добавлена вода, выделившееся масло экстрагировано эфиром. Эфирный раствор промыт 10%-ным раствором едкого кали и высушен над хлористым кальцием. Щелочной раствор подкислен соляной кислотой и экстрагирован хлороформом. После отгонки эфира получено 10 *г* нейтральных продуктов, которые при стоянии закристаллизовались. Температура плавления 1,1-дихлорундекатриен-1,3-5-она-6 58—59° (из петролейного эфира). Найдено: С 56,44; 56,49; Н 6,10; 6,13; Cl 30,26; 30,35%. $C_{11}H_{14}Cl_2O$. Вычислено: С 56,65; Н 6,00; Cl 30,44%.

2,4-Динитрофенилгидразон имел т. пл. 176—177° (из уксусной кислоты). Найдено: N 13,23; 13,43%. $C_{17}H_{18}Cl_2N_4O_4$. Вычислено: N 13,56%.

После удаления хлороформа получено 2,5 *г* ундекадиен-2,4-ин-6-овой кислоты с т. пл. 82—83° (из петролейного эфира). Найдено: С 74,21; 74,09; Н 7,80; 7,93%. $C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено: С 74,15; Н 7,86%.

Диэтилацеталь 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аля. 56 *г* 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентена-1 и 0,3 *г* бисульфата калия нагреты в кляйзеновской колбе при 130—150° на масляной бане. При этом отгонялся этиловый спирт. Когда было собрано 9,6 *г* спирта, остаток перегнали в вакууме. Получено 34,8 *г* диэтилацеталя дихлорпентадиеналя с т. кип. 100—102° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4920; d^{20} 1,1208. Найдено: С 48,15; 48,12; Н 6,07; 6,07%. $C_9H_{14}Cl_2O_2$. Вычислено: С 48,00; Н 6,22%.

Диэтилацеталь 5-хлорпентен-2-ин-4-аля. В кляйзеновскую колбу загружено 30 *г* диэтилацеталя дихлорпентадиеналя и 50 *г* порошкообразного едкого кали. При давлении 10—20 *мм* нагревали содержимое колбы и отгоняли дегидрохлорированный продукт. К дистиллату добавлен эфир. Эфирный слой отделен от воды и высушен над поташом. Получено 8,9 *г* диэтилацеталя 5-хлорпентен-2-ин-4-аля с т. кип. 89—90° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4742; d_4^{20} 1,0360. Найдено: С 57,32; 57,48; Н 6,92; 6,74; Cl 18,45; 18,53%. $C_9H_{13}ClO_2$. Вычислено: С 57,29; Н 6,89, Cl 18,83%.

2,4-Динитрофенилгидразон имел т. пл. 178—179° (из уксусной кислоты). Найдено: N 18,88; 18,86%. $C_{11}H_7ClN_4O_4$. Вычислено: N 19,02%.

1,1,3-Триэтоксипентин-4. К 16,5 *г* мелкораздробленного натрия в 100 *мл* эфира при перемешивании постепенно прибавлено 47 *г* 1,1-дихлор-3,5,5-триэтоксипентена с такой скоростью, чтобы эфир умеренно кипел. По окончании прибавления смесь нагрета в течение 4 час., охлаждена и осторожно разложена водой. Эфирный раствор высушен над поташом. Получено 25,6 *г* (78% от теорет.) 1,1,3-триэтоксипентина с т. кип. 82—83° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4233; d_4^{20} 0,9142. Найдено: С 65,81; 65,91; Н 10,03; 9,83%. $C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено: С 66,00, Н 10,00%.

ВЫВОДЫ

1. Найден удобный способ получения 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аля из продукта конденсации хлорацеталя β,β-дихлоракролеина с винилэтиловым эфиром.

2. Исследован ряд превращений 5,5-дихлорпентадиеналя-2,4 в частности, в α-пирон и диеновые кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин и Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1445.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин., Докл. АН СССР **97**, 91 (1954).
3. E. Copenhaver, пат. США 2556905; Chem. Abstrs **46**, 131 (1952).
4. Л. И. Захаркин и Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, № 5, 936.
5. E. Levas, E. Lavas, Compt. rend. **232**, 521 (1951).
6. H. von Rechmann, Liebigs. Ann. Chem. **264**, 305 (1891).
7. O. Diels, K. Alder, K. Müller, Liebigs. Ann. Chem. **490**, 257 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. С. ФЕДОТОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
СООБЩЕНИЕ 58*. О ДЕЙСТВИИ АМИНОВ И АММИАКА НА ДИАРИЛБОРХЛОРИДЫ

В предыдущих работах нами было показано, что дифенилборхлорид ведет себя различно по отношению к первичным и вторичным аминам. При действии вторичных аминов дифенилборхлорид обменивает атом хлора на соответствующий аминный радикал при комнатной температуре [2]

$$(C_6H_5)_2BCl + 2R_2NH = (C_6H_5)_2BNR_2 + RNH_3Cl,$$

тогда как с первичными аминами дифенилборхлорид образует комплексные соединения $(C_6H_5)_2BCl \cdot 2\ NH_2R$, имеющие строение (I), которые превращаются в N-алкильные производные дифениламинобора только при 200—250° [3]

$$\left[(C_6H_5)_2B\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NHR \end{matrix}\right]^- \overset{+}{N}RH_3$$
(I)

Образование диаминовых комплексов (I) и их термические превращения проливают свет на механизм реакции замещения галоида в борорганических галогенидах на алкиламинные группы. Очевидно, реакции между дифенилборхлоридом и вторичными аминами также проходят через стадию образования соответствующих комплексов типа (I), но последние менее устойчивы и распадаются уже при комнатной температуре на N-замещенные дифениламинобора. Устойчивость комплекса (I) определяется не электроотрицательностью замещенных аминных групп, а числом и объемом радикалов, связанных с азотом. Так, оказывается, что первичный ароматический амин — анилин реагирует с дифенилборхлоридом аналогично вторичным жирным аминам, образуя при комнатной температуре дифенилфениламинобор (II). Если бы устойчивость

$$(C_6H_5)_2BCl + C_6H_5NH_2 \rightarrow \left[(C_6H_5)_2B\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix}\right]^- [NH_3C_6H_5]^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2B{-}NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$
(II)

комплексов (I) зависела от полярности замещенных аминных групп, то этиламинный радикал должен был бы занимать по своему влиянию на устойчивость комплексов среднее положение между диэтиламинной и фениламинной группами, тогда как в действительности он оказывает наибольшее стабилизирующее действие.

Влияние природы ароматического радикала, связанного с бором, также сильно отражается на реакционной способности диарилборхлоридов. Так, оказалось, что ди-α-нафтилборхлорид как при действии первичных

* Сообщение 57 см. [1].

жирных и ароматических аминов, так и вторичных жирных аминов при комнатной температуре превращается в соответствующие N-замещенные ди-α-нафтиламинобора (III)

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BCl + 2RR'NH = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BNRR' + RR'NHCl$$
(III)

$$R = CH_3—,\ C_2H_5—,\ i\text{-}C_4H_9—,\ C_6H_5—;\ R' = H—, C_2H_5—$$

Таким путем нами были получены ди-α-нафтилметиламинобор, ди-α-нафтилизобутиламинобор, ди-α-нафтилфениламинобор и ди-α-нафтилдиэтиламинобор.

Так же различно ведут себя дифенилборхлорид и ди-α-нафтилборхлорид по отношению к аммиаку. При пропускании аммиака на холоду в бензольный раствор ди-α-нафтилборхлорида гладко образуется ди-α-нафтиламинобор (IV)

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BCl + 2NH_3 = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BNH_2 + NH_4Cl$$
(IV)

Дифенилборхлорид образует с аммиаком устойчивое комплексное соединение, как это было нами найдено ранее [2]. Это соединение было принято первоначально за моноаммиакат дифенилборхлорида, так как анализировалось только на бор и хлор, а содержание этих элементов в моноаммиакате и диаммиакате очень близко. Полный анализ этого соединения показал, что оно представляет собой диаммиакат дифенилборхлорида, имеющий, вероятно в силу своего солеобразного характера, гетерополярное строение (V)

$$\left[(C_6H_5)_2B\begin{smallmatrix}Cl\\NH_2\end{smallmatrix}\right]^- \overset{+}{N}H_4$$
(V)

При гидролизе комплекса (V) образуется аммониевая соль дифенилборениевой кислоты (VI)

$$\left[(C_6H_5)_2B\begin{smallmatrix}Cl\\NH_2\end{smallmatrix}\right]^- \overset{+}{N}H_4 + 2H_2O = [(C_6H_5)_2B(OH)_2]^- \overset{+}{N}H_4 + NH_4Cl$$
(VI)

Попытки превратить термическим путем комплекс (V) в дифениламинобор не увенчались успехом. Не удалось получить дифениламинобор при действии аммиака на кипящий бензольный раствор дифенилборхлорида. В результате реакции в этих условиях образуется аммиакат трифенилбора. N-замещенные дифениламинобора и ди-α-нафтиламинобора обладают различной устойчивостью по отношению к воде, зависящей как от природы ароматических радикалов, связанных с атомом бора, так и от характера радикалов в аминной группе. Так, дифенилфениламинобор и ди-α-нафтилфениламинобор легко гидролизуются влагой воздуха, тогда как ди-α-нафтилдиэтиламинобор не изменяется при нагревании с водой при 100° в течение часа. Ди-α-нафтиламинобор ди-α-нафтилметиламинобор и ди-α-нафтилизобутиламинобор не изменяются при действии воды при комнатной температуре в течение 1 часа, но гидролизуются водой при 100°, образуя соответствующий амин и ди-α-нафтилборную кислоту, распадающуюся в этих условиях на нафталин и α-нафтилборную кислоту.

Исследованные соединения по устойчивости к действию воды превосходят гексаметилборазол [4], который гидролизуется водой при комнатной температуре. Таким образом относительная устойчивость боразола и его

производных к гидролизующим агентам не является специфической особенностью циклических соединений со связями бор — азот, а присуще, также некоторым азотистым соединениям бора с незамкнутой цепью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенилфениламинобор. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещалось 9,2 *г* (0,045 *М*) дифенилборхлорида, растворенного в 50 *мл* абсолютного эфира. К раствору хлорида при перемешивании медленно прибавлялся раствор 8,4 *г* (0,09 *М*) анилина в 50 *мл* абсолютного эфира. Наблюдалось вскипание эфира и выпадение осадка солянокислого анилина (5,8 *г*, т. пл. 197—199°). Осадок отфильтровывался, от маточного эфирного раствора отгонялся эфир, а остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 9 *г* (76,2% от теорет.) дифенилфениламинобора с т. кип. 134—135° (0,04 *мм*) в виде бесцветного густого масла, кристаллизующегося при стоянии; т. пл. 57—59° (в запаянном капилляре). Найдено: С 84,10; 84,19; Н 6,26; 6,26; В 4,29; 4,40%; *М* 257,2; 260,7. $C_{18}H_{16}BN$. Вычислено: С 84,07; Н 6,27; В 4,20%; *М* 257,1. Дифенилфениламинобор хорошо растворяется в бензоле, эфире. На воздухе очень легко гидролизуется.

Комплекс дифенилборхлорида с двумя молекулами аммиака. В изопентановый раствор (100 *мл*) 10 *г* дифенилборхлорида в течение часа при температуре 0 ÷ —3° пропускался ток сухого аммиака. Выпавший бесцветный мелкокристаллический осадок отфильтровывался и промывался изопентаном. Получено 10,2 *г* (87,2% от теорет.) комплекса дифенилборхлорида с двумя молекулами аммиака. Комплекс размягчается при 175—180° и при дальнейшем нагревании до 250° полностью не расплавляется (в запаянном капилляре). Найдено: С 59,13; 58,93; Н 7,27; 7,43; В 4,60; 4,65; Cl 16,57; 15,77; N 11,70; 11,76%. $C_{12}H_{16}BN_2Cl$. Вычислено: С 61,44; Н 6,87; В 4,61; Cl 15,13; N 11,93%.

Комплекс дифенилборхлорида с триэтиламином. В воронку для фильтрования под азотом помещалось 2,5 *г* (0,0125 *М*) дифенилборхлорида, растворенного в 10 *мл* н.гептана, и к раствору в течение 10 мин. прикапывалось 2,5 *г* (0,025 *М*) триэтиламина, разбавленного 10 *мл* н.гептана. Наблюдалось разогревание и выпадение осадка, который отфильтровывался и промывался н.гептаном. Получено 2,34 *г* (62,2% от теорет.) комплекса дифенилборхлорида с триэтиламином в виде бесцветных игл, быстро желтеющих при хранении; т. пл. 125—133° (в запаянном капилляре). Найдено: В 3,48; Cl 12,04; N 4,80%. $C_{18}H_{25}BNCl$. Вычислено. В 3,58; Cl 11,77; N 4,64%.

Действие аммиака на дифенилборхлорид в кипящем бензоле. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и трубкой для ввода сухого аммиака, помещалось 6,2 *г* дифенилборхлорида, растворенного в 55 *мл* абсолютного бензола. В кипящий раствор в течение 1 часа пропускался аммиак. Затем от реакционной массы отгоняли бензол и остаток экстрагировался кипящим эфиром. Нерастворившийся осадок отфильтровывался и растворитель отгонялся. Получено 3,83 г (71,7% от теорет.) аммиаката трифенилбора, который после кристаллизации из смеси бензола и изопентана имел т. пл. 216—217° (в запаянном капилляре) и не давал депрессии в смешанной пробе с аммиакатом трифенилбора [5].

Гидролиз комплекса дифенилборхлорида с аммиаком. 3,13 *г* комплекса дифенилборхлорида с аммиаком обрабатывались 10 *мл* воды. Комочки комплекса растирались в тонкоизмельченную суспензию. Осадок отфильтровывался и сушился. После кристаллизации осадка из 10 *мл* бензола получено 2 *г* (69,3% от теорет.) аммонийной соли дифенилборениевой кислоты с т. пл. 106—108° (с разложением). Вещество

не давало депрессии в смешанной пробе с аммониевой солью дифенилборениевой кислоты [6].

Ди-α-нафтилметиламинобор. В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещалось 4,5 *г* (0,015 *М*) ди-α-нафтилборхлорида, растворенного в 60 *мл* абсолютного бензола. К раствору хлорида при перемешивании прибавлялся раствор 0,9 *г* (0,03 *М*) метиламина в 10 *мл* бензола. Наблюдалось небольшое разогревание реакционной массы и выпадение осадка солянокислого метиламина (1,1 *г*, т. пл. 226—228°). Осадок отфильтровывался, а от маточного раствора отгонялась бо́льшая часть бензола и прибавлялся изопентан. При стоянии выкристаллизовалось 3,6 *г* ди-α-нафтилметиламинобора (81% от теорет.) с т. пл. 104—106° (запаянный капилляр) в виде бесцветного кристаллического вещества. Найдено: С 85,53; 85,36; Н 6,16; 6,17; В 3,52; 3,67; N 4,77; 4,57%; *М* 292,4; 280,7. $C_{21}H_{18}BN$. Вычислено: С 85,44; Н 6,14; В 3,66; N 4,74%; *М* 295,17. Ди-α-нафтилметиламинобор при хранении на воздухе постепенно окисляется. После полуторамесячного стояния на открытом воздухе температура плавления вещества понизилась до 98—100°. При комнатной температуре амин с водой не реагирует, но при нагревании гидролизуется; 0,4 *г* ди-α-нафтилметиламинобора нагревались с водой при 100° в течение 1 часа. Получено 0,1 *г* нафталина (80°) и 0,2 *г* α-нафтилборной кислоты (200—203°).

Ди-α-нафтилфениламинобор. В условиях предшествующего опыта из 2 *г* (0,007 *М*) ди-α-нафтилборхлорида, растворенного в 40 *мл* бензола, и 1,2 *г* анилина, растворенного в 10 *мл* бензола, получено 1,9 *г* ди-α-нафтилфениламинобора (81,4% от теорет.) в виде бесцветного кристаллического вещества, которое после кристаллизации из смеси бензола с изопентаном имело т. пл. 125—127°. Найдено: С 87,59; 87,27; Н 5,57; 5,79; В 2,98; 3,19; N 4,18; 4,28%; *М* 353,47; 347,5. $C_{26}H_{20}BN$. Вычислено: С 87,40; Н 5,64; В 3,02; N 3,91%; *М* 357,26.

В опыте получено 0,78 *г* солянокислого анилина с. пл. 197—198° (не дает депрессии в смешанной пробе с солянокислым анилином). Ди-α-нафтилфениламинобор хорошо растворяется в бензоле и плохо — в изопентане; очень неустойчив при хранении и легко гидролизуется влагой воздуха. 1 *г* ди-α-нафтилфениламинобора обрабатывали водой при комнатной температуре. В результате получено 0,7 *г* ди-α-нафтилборной кислоты с т. пл. 111—114° (не дает депрессии в смешанной пробе с ди-α-нафтилборной кислотой).

Ди-α-нафтилизобутиламинобор. В условиях предшествующего опыта из 5,2 *г* (0,017 *М*) ди-α-нафтилборхлорида и 2,6 *г* изобутиламина получено 4,7 *г* (0,034 *М*) ди-α-нафтилизобутиламинобора (80,6% от теорет.) с т. кип. 240—245° (1 *мм*) в виде густого бесцветного масла. Найдено: С 85,18; 85,40; Н 7,09; 7,13; В 3,37; 3,45; N 4,09, 4,29%; *М* 328,9; 331,3. $C_{24}H_{24}BN$. Вычислено: С 85,46; Н 7,17; В 3,20; N 4,15%; *М* 337,2.

В опыте получено 2,1 *г* солянокислого изобутиламина с т. пл. 175—176° (не дает депрессии в смешанной пробе с солянокислым изобутиламином). Ди-α-нафтилизобутиламинобор хорошо растворяется в бензоле, эфире, изопентане и устойчив при хранении. С водой при комнатной температуре амин не реагирует, а при кипячении полностью распадается на нафталин, α-нафтилборную кислоту и изобутиламин.

Ди-α-нафтиламинобор. 1 *г* ди-α-нафтилборхлорида растворялся в 25 *мл* абсолютного бензола, и через полученный раствор в течение часа пропускался аммиак. Вначале наблюдалось слабое разогревание раствора, а затем выпадение мелкодисперсного осадка хлористого аммония. Осадок отфильтровывался, а от маточного бензольного раствора отгонялась бо́льшая часть бензола и прибавлялся изопентан. Получено 0,8 *г* ди-α-нафтиламинобора (87% от теорет.) с т. пл. 113—114° (запаянный капилляр) в виде бесцветного кристаллического вещества. Найдено:

B 3,55; 3,99; N 4,97; 4,96%; *M* 282; 283,6. $C_{20}H_{16}BN$. Вычислено: B 3,84; N 4,97%; *M* 281.

Ди-α-нафтиламинобор на воздухе постепенно окисляется. После стояния в открытом сосуде в течение недели температура плавления вещества не изменилась; по истечении месяца вещество плавилось при 88—90°. При комнатной температуре ди-α-нафтиламинобор не реагирует с водой, а при 100° — гидролизуется. Из 0,3 *г* ди-α-нафтиламинобора получено 0,1 *г* нафталина (т. пл. 80°) и 0,1 *г* α-нафтилборной кислоты (т. пл. 200—203°).

Ди-α-нафтилдиэтиламинобор. К раствору 6,15 *г* (0,02 *M*) ди-α-нафтилборхлорида в 90 *мл* абсолютного бензола прибавлялось при перемешивании 2,93 *г* (0,04 *M*) диэтиламина, растворенного в 10 *мл* бензола. Наблюдалось небольшое разогревание реакционной массы и выпадение осадка солянокислого диэтиламина, который отфильтровывался (2,53 *г*, т. пл. 225—226°). От маточного бензольного раствора отгонялась бо́льшая часть бензола, и к остатку прибавлялся изопентан. При стоянии выделилось 5,36 *г* ди-α-нафтилдиэталаминобора (77,6% от теорет.) в виде бесцветного кристаллического осадка, который после кристаллизации из смеси бензола с изопентаном плавился при 178—179° (запаянный капилляр). Найдено: C 85,46; 85,21; H 7,19; 7,30; B 2,81; 3,01; N 4,20; 4,31% *M* 335,2: 333,3. $C_{24}H_{24}BN$. Вычислено: C 85,46; H 7,17; B 3,20; N 4,15%; *M* 337,2.

Ди-α-нафтилдиэтиламинобор растворим в бензоле, трудно растворим в эфире и совсем не растворим в изопентане. Ди-α-нафтилдиэтиламинобор устойчив к кислороду воздуха и не изменяется при длительном хранении (4 месяца); он остается без изменения при обработке его как холодной водой, так и при нагревании с водой при 100° в течение часа.

Действие воды на ди-α-нафтилборную кислоту. В колбочку с обратным холодильником помещались 0,6 *г* ди-α-нафтилборной кислоты (т. пл. 114—115°) и 10 *мл* воды. Смесь нагревалась на водяной бане в течение часа. Получено 0,2 *г* нафталина (т. пл. 80°) и 0,35 *г* α-нафтилборной кислоты, которая после кристаллизации из бензола имела т. пл. 208—209° (не дает депрессии в смешанной пробе с α-нафтилборной кислотой).

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии дифенилборхлорида и анилина образуется дифенилфениламинобор.

2. При действии первичных и вторичных аминов на ди-α-нафтилборхлорид получаются соответствующие N-замещенные ди-α-нафтиламинобора.

3. Ди-α-нафтилборхлорид реагирует с аммиаком с образованием ди-α-нафтиламинобора; дифенилборхлорид образует с аммиаком диаммиакат.

Институт органической химии
им. Н. А. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Т. А. Щёголева и А. Н. Блохина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1307.
2. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1511.
3. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1482.
4. E. Wiberg, K. Hertwig, Z. anorgan. Chem. **255**, 141 (1948).
5. E. Krause, Ber. 57, 813 (1924).
6. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Докл. АН СССР **102**, 331 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ и Н. Г. ТОЛСТИКОВА

БРОМИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ БРОМИДОВ

Недавно было показано [1], что при бромировании бромом в присутствии металлического железа бензилтрихлорсилана и β-фенилэтилтрихлорсилана образуются их монобромпроизводные лишь с пара-положением атома брома. Продолжая это исследование в настоящей работе, мы изучили влияние изменения характера силильной группы (при постепенной замене атомов хлора у кремния на алкильные радикалы) на скорость реакции бромирования и его направление. Пробромирован ряд соединений $C_6H_5CH_2Si(R)_nCl_{3-n}$ при $n=1\div3$. Положение атома брома в ароматическом кольце было определено при помощи инфракрасных спектров. Оказалось, что при бромировании бензилэтилдихлорсилана, так же как и в случае бензилтрихлорсилана, образуется только пара-изомер. При бромировании бензилдиэтилхлорсилана в основном образуется пара-изомер и в очень небольшом количестве мета-изомер, и, наконец, в случае бензилтриметилсилана пара- и мета-изомеры образуются примерно в одинаковом количестве. В ряду $C_6H_5CH_2Si(C_2H_5)_nCl_{3-n}$ при $n=0\div3$ образуются лишь пара-изомеры независимо от количества атомов хлора или алкильных радикалов у кремния. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Бромированное соединение	Полученный изомер	Бромированное соединение	Полученный изомер
$Cl_3SiCH_2C_6H_5$	Пара	$Cl_3SiCH_2CH_2C_6H_5$	Пара
$C_2H_5SiCl_2CH_2C_6H_5$	»	$C_2H_5SiCl_2CH_2CH_2C_6H_5$	»
$(C_2H_5)_2SiClCH_2C_6H_5$	Пара ≫ мета	—	—
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$	Пара : мета = 1 : 1	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_5$	Пара

При изучении реакционной способности ароматических кремнеуглеводородов с различным положением ароматического кольца относительно атома кремния в реакции нитрования нами было замечено [2], что триметилбензилсилан обладает исключительно высокой реакционной способностью, в то время как реакционная способность его двух соседних гомологов значительно ниже. Это явление было объяснено наличием эффекта сопряжения связи Si—C с ароматическим кольцом в случае β-положения последнего относительно атома кремния. Этот эффект должен был проявляться и в реакции бромирования. Были бромированы в одинаковых условиях смеси эквимолекулярных количеств бензилтрихлорсилана с бензилтриметилсиланом и бензилтрихлорсилана с β-фенилэтилтриметилсиланом. К сожалению, исследовать реакцию бромирования фенил-

триметилсилана не удалось вследствие расщепления бромом связи Si—C$_{фенил}$. Оказалось, что бензилтриметилсилан в 28 раз, а β-фенилэтилтриметилсилан всего лишь в 2,34 раза активнее бензилтрихлорсилана. Повышенная реакционная способность бензилтриметилсилана, по нашему мнению, объясняется наличием сопряжения связи Si—C и ароматического кольца.

Ранее нами было показано, что на величину эффекта сопряжения двойной связи и связи Si—C в аллилсиланхлоридах [3] $CH_2{=}CHCH_2SiR_nCl_{3-n}$ при $n=0\div3$, а также связей C—Cl и Si—C в β-хлорэтилсиланхлоридах [4] $ClCH_2CH_2SiR_nCl_{3-n}$ при $n=0\div3$ решающее влияние оказывает количество атомов хлора у кремния, причем в случае трех атомов хлора ($n=0$) величина эффекта сопряжения сводится к минимуму. Следовательно, эффект сопряжения связи Si—C с ароматическим кольцом в бензилтрихлорсилане также не должен проявляться. То, что бензилтриметилсилан бромируется в 28 раз быстрее бензилтрихлорсилана, косвенно подтверждало это предположение. Для окончательного выяснения этого вопроса были пробромированы следующие пары соединений: фенилтрихлорсилан и бензол, бензилтрихлорсилан и бензол, β-фенилэтилтрихлорсилан и бензол. В случае первой пары соединений бромировался только бензол, фенилтрихлорсилан полностью вернулся неизмененным. Бензилтрихлорсилан бромировался в 4,7 раза, а β-фенилэтилтрихлорсилан в 5,8 раз быстрее бензола. Таким образом, реакционная способность в ряду $Cl_3Si(CH_2)_nC_6H_5$ постепенно повышается с ростом n, т. е. во всех случаях проявляется лишь индуктивный эффект трихлорсилильной группы, и в бензилтрихлорсилане эффект сопряжения связи Si—C и ароматического кольца полностью подавлен.

Таблица 2

Исследованное соединение	Количество прореагировавшего соединения в %
C_6H_5Br	11,54; 11,82
$(CH_3)_3SiC_6H_4Br$	25,51; 25,12
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4Br$	15,73; 15,11
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4Br$	24,23; 23,85
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Br$	17,00; 17,49
$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_4Br$	11,70; 11,54
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_4Br$	15,03; 14,85

Ранее было показано, что в ряду хлоралкилтриалкилсиланов $R_3Si(CH_2)_nCl$ α-галогениды ($n=1$) обладают большей реакционной способностью к действию нуклеофильных реагентов, нежели γ-галогениды ($n=3$) [5]. Реакционную способность β-галогенидов ($n=2$) изучить не удалось вследствие склонности их к так называемому «β-распаду».

В настоящем исследовании нами изучена реакционная способность ароматических кремнеорганических галогенидов $R_3Si(CH_2)_nC_6H_4Br$ при $n=0\div2$ к действию нуклеофильных реагентов. Была использована методика, предложенная Уфимцевым и Малафеевой [6] и заключающаяся в следующем: смесь пиперидина и кремнеорганического бромида запаивалась в ампулу. Ампула помещалась в термостат и вращалась при 100° в течение одного часа. После охлаждения содержимое ампулы обрабатывалось водой, водный слой отделялся, ион брома осаждался раствором $AgNO_3$, а количество прореагировавшего бромида определялось весовым методом. Была исследована реакционная способность двух рядов соединений

$$(CH_3)_3Si(CH_2)_nC_6H_4Br \quad и \quad (C_2H_5)_3Si(CH_2)_nC_6H_4Br$$

где $n=0\div2$. Полученные результаты представлены в табл. 2; оказалось, что и в случае ароматических бромидов α-бромиды ($n=0$) обладают большей реакционной способностью, нежели γ-бромиды ($n=2$); правда,

это выражено не в такой яркой форме, как для алифатических галогенидов. В исследованных рядах соединений β-бромиды ($n=1$) оказались наименее активными, что подтверждает наличие эффекта сопряжения связи Si—C и ароматического кольца для этих соединений, ибо в случае действия только одного индуктивного эффекта триалкилсилильной группы реакционная способность бромидов должна была бы постепенно понижаться в ряду $\alpha>\beta>\gamma$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромирование бензилэтилдихлорсилана. Бензилэтилдихлорсилан был получен по реакции Гриньяра при взаимодействии этилтрихлорсилана (3 *М*) и хлористого бензилмагния (0,5 *М*) с выходом 56%; он имел следующие свойства: т. кип. 97—100° (5 *мм*); n_D^{20}1,5163; d_4^{20}1,1082.

58 *г* (0,264 *М*) бензилэтилдихлорсилана помещалось в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой. Туда же добавлялось 2—3 *г* мелких, полученных на токарном станке железных стружек. Реакция проводилась при комнатной температуре. Температура поддерживалась водяной баней. Бром в количестве 42 *г* (13,5 *мл*) (0,264 *М*) прикапывался в течение 3 час. По окончании прикапывания брома реакционная смесь для удаления бромистого водорода и непрореагировавшего брома продувалась сухим азотом. После отфильтровывания смесь разгонялась. Был выделен *р*-ромбензилэтилдихлорсилан с т. кип. 132—135° (4,5 *мм*); n_D^{20}1,5491; d_4^{20}1,4170 в количестве 53,9 *г*; выход 68%. Полученный бромид был этилирован C_2H_5MgBr и с выходом 78% был получен *р*-бромбензилтриэтилсилан с т. кип. 138—140° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5324; d_4^{20}1,1570. По литературным данным [1] свойства *р*-бромбензилтриэтилсилана: т. кип. 140,5—141° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5324; d_4^{20} 1,1560. С полученного вещества был снят инфракрасный спектр, который показал, что он является пара-изомером.

Бромирование бензилдиэтилхлорсилана. Бензилдиэтилхлорсилан был получен по реакции Гриньяра при взаимодействии диэтилдихлорсилана (2 *М*) и хлористого бензилмагния (0,5 *М*) с выходом 63%; т. кип. 112° (5 *мм*). Бромирование велось в том же приборе и в тех же условиях, что и бромирование бензилэтилдихлорсилана. В реакции было использовано 43 *г* (0,202 *М*) бензилдиэтилхлорсилана и 32,5 *г* (10 *см*³) (0,202 *М*) брома. При разгонке была выделена фракция монобромпроизводных бензилдиэтилхлорсилана с т. кип. 145—153° (5 *мм*); n_D^{20}1,5429; d_4^{20}1,2984 в количестве 35,4 *г*; выход 61%.

Полученный бромид был этилирован C_2H_5MgBr и с выходом 70% был получен бромбензилтриэтилсилан с т. кип. 135—140° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5321: d_4^{20}1,1582. С полученного вещества был снят инфракрасный спектр, который показал, что в основном он является пара-изомером и ~15% является мета-изомеров.

Бромирование бензилтриметилсилана. Бензилтриметилсилвн был получен по реакции Гриньяра из триметилхлорсилана и хлористого бензилмагния с выходом 84% и имел следующие свойства: т. кип. 184—185° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4942; d_4^{20} 0,8660. Бромирование бензилтриметилсилана велось в приборе и при условиях опыта бромирования бензилэтилдихлорсилана. В реакции использовано 60 *г* (0,366 *М*) бензилтриметилсилана и 58,5 *г* (0,366 *М*) брома. При разгонке получено 60,3 *г* монобромпроизводного с т. кип. 90—91° (4,5 *мм*); n_D^{21} 1,5299; d_4^{20} 1,1901; выход 67%. С полученного вещества снят инфакрасный спектр, который показал, что оно является смесью примерно равных количеств пара- и мета-изомеров.

Бромирование β-фенилэтилэтилдихлорсилана. β-Фенилэтилэтилдихлорсилан был получен присоединением этилдихлорсилана к стиролу в присутствии

платинохлористоводородной кислоты и имел следующие свойства: т. кип. 106° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5095; d_4^{20} 1,1149. Бромирование β-фенилэтилэтилдихлорсилана велось в приборе и условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 120 *г* (0,51 *М*) β-фенилэтилэтилдихлорсилана и 82,4 *г* (0,51 *М*) брома. При разгонке было выделено 98,3 *г* *p*-бром-(β-фенилэтил) этилдихлорсилана с т. кип. 135° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,5469; d_4^{20} 1,4351; выход 62%; Полученный бромид был этилирован C_2H_5MgBr и с выходом 73% получен *p*-бром-(β-фенилэтил)триэтилсилан с т. кип. 131° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5228; d_4^{20} 1,1439. По литературным данным [1] свойства *p*-бром-(β-фенилэтил)триэтилсилана: т. кип. 149° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,5248; d_4^{20} 1,1420. С полученного бромида был снят инфракрасный спектр, который показал, что он является пара-изомером.

Бромирование β-фенилэтилтриэтилсилана. β-Фенилэтилтриэтилсилан был получен этилированием при помощи C_2H_5MgBr β-фенилэтилтрихлорсилана и имел следующие свойства: т. кип. 264—265° (750 *мм*); n_D^{20}1,4964; d_4^{20}0,8863. Бромирование β-фенилэтилтриэтилсилана велось в приборе и при условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 53 *г* (0,24 *М*) β-фенилэтилтриэтилсилана и 38,5 *г* (0,24 *М*) брома. При разгонке получено 20,3 *г* *p*-бром-(β-фенилэтил)триэтилсилана с т. кип. 131° (3,5 *мм*); n_D^{20}1,5226; d_4^{20} 1,1463. По литературным данным [1] свойства *p*-бром-(β-фенилэтил)-триэтилсилана: т. кип. 149° (4,5 *мм*); n_D^{20}1,5248; d_4^{20}1,1420. С полученного бромида был снят инфракрасный спектр, который показал, что он является пара-изомером.

Бромирование эквимолекулярной смеси бензилтрихлорсилана и бензилтриметилсилана. Бромирование проводилось в приборе и при условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 45 *г* (0,2 *М*) бензилтрихлорсилана, 33 *г* (0,2 *М*) бензилтриметилсилана и 16 *г* (0,2 *М*) брома. Полученная смесь была разогнана на колонке в 20 теоретических тарелок. Были получены три фракции: I — с т. кип. 65—75° (4 *мм*); 55,4 *г*; II — с т. кип. 75—85° (4 *мм*); 12,4 *г*; III — с т. кип. 85—130° (4 *мм*); 13,01 *г*; остаток 1,5 *г*.

Фракция I является смесью бензилтрихлорсилана и бензилтриметилсилана; фракция III — смесью бромбензилтрихлорсилана и бромбензилтриметилсилана. Фракции I, II, III были по отдельности гидролизованы осторожным приливанием в воду с серным эфиром. Органический слой отделен от воды и образовавшейся смолы. После удаления эфира остаток фракции I представлял собой бензилтриметилсилан: n_D^{20} 1,4938; d_4^{20} 0,8668 в количестве 19,6 *г*; остаток фракции III — бромбензилтриметилсилан в количестве 12,3 *г*. Остаток фракции II в количестве 4,4 *г* имел n_D^{20} 1,5003, что соответствует 3,2 *г* бензилтриметилсилана и 1,2 *г* бромбензилтриметилсилана. Таким образом к моменту окончания реакции в реакционной смеси находилось 22,8 *г* (0,140 *М*) бензилтриметилсилана, 44,1 *г* (0,196 *М*) бензилтрихлорсилана, 13,5 *г* (0,055 *М*) бромбензилтриметилсилана и 0,71 *г* (0,0023 *М*) бромбензилтрихлорсилана.

Отношение константы скорости бромирования бензилтриметилсилана к константе скорости бромирования бензилтрихлорсилана было рассчитано по формуле Ингольда [7]

$$K_x/K_y = \lg \frac{x}{x_0} \Big/ \lg \frac{y}{y_0},$$

где K_x и K_y — константы скорости реакции вещества X и Y; x и y — конечные концентрации, а x_0 и y_0 — начальные концентрации в молях веществ X и Y в реакционной смеси. Оказалось, что отношение при бромировании $K_{\text{бензилтриметилсилана}} / K_{\text{бензилтрихлорсилана}}$ равно 28.

Бромирование эквимолекулярной смеси β-фенилэтилтриметилсилана и бензилтрихлорсилана. Бромирование проводилось в приборе и при условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 35,6 *г* (0,2 *М*) β-фенилэтилтриметилсилана, 45 *г* (0,2 *М*) бензилтрихлорсилана и 16 *г* (0,2 *М*) брома. Полученная смесь была разогнана на колонке в 20 теоретических тарелок. Получены три фракции: I — с т. кип. 75—90° (8 *мм*); 73,5 *г*; II — с т. кип. 90—120° (8 *мм*); 2,8 *г*; III — с т. кип. 120—140° (8 *мм*); 7,8 *г*; остаток 0,8 *г*.

Фракция I является смесью β-фенилэтилтриметилсилана и бензилтрихлорсилана; фракция III — смесью *p*-бром-(β-фенилэтил)триметилсилана и *p*-бромбензилтрихлорсилана. Все фракции были обработаны так же, как в опыте со смесью бензилтрихлорсилана и бензилтриметилсилана. По полученным данным в момент окончания реакции в реакционной смеси находилось 31,8 *г* (0,17 *М*) β-фенилэтилтриметилсилана, 43,0 *г* (0,19 *М*) бензилтрихлорсилана, 5,3 *г* (0,020 *М*) бром-(β-фенилэтил)триметилсилана и 2,7 *г* (0,0088 *М*) бромбензилтрихлорсилана. Рассчитанное по формуле Ингольда отношение $K_{\text{β-фенилэтилтриметилсилан}} / K_{\text{бензилтрихлорсилан}}$ оказалось равным 2,34.

Бромирование эквимолекулярной смеси бензола и фенилтрихлорсилана. Бромирование проводилось в приборе и при условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 39 *г* (0,5 *М*) бензола, 105,7 *г* (0,5 *М*) фенилтрихлорсилана и 40 *г* (0,5 *М*) брома. При разгонке было выделено 10,3 *г* бензола, 54,8 *г* бромбензола с т. кип. 156° (748 *мм*); n_D^{20} 1,5600; 102,3 *г* фенилтрихлорсилана с т. кип. 195—197° (743 *мм*); n_D^{20} 1,5220 и 4 *г* остатка. Бромфенилтрихлорсилан выделен не был.

Бромирование эквимолекулярной смеси бензола и бензилтрихлорсилана. Бромирование проводилось в приборе и при условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 16,4 *г* (0,21 *М*) бензола, 48 *г* (0,21 *М*) бензилтрихлорсилана и 16,8 *г* (0,21 *М*) брома. При разгонке было выделено 14,2 *г* (0,182 *М*) бензола; 3,45 *г* (0,022 *М*) бромбензола; 28,3 *г* (0,126 *М*) бензилтрихлорсилана с т. кип. 215° (750 *мм*); n_D^{20} 1,5198; 25 *г* (0,082 *М*) бромбензилтрихлорсилана с т. кип. 132° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5610 и 0,8 *г* остатка. Рассчитанное по формуле Ингольда отношение $K_{\text{бензилтрихлорсилана}}/K_{\text{бензола}}$ оказалось равным 4,73.

Бромирование эквимолекулярной смеси бензола и β-фенилэтилтрихлорсилана. Реакция проводилась в приборе и при условиях опыта с бензилэтилдихлорсиланом. В реакции было использовано 23,4 *г* (0,3 *М*) бензола, 72 *г* (0,3 *М*) β-фенилэтилтрихлорсилана и 24 *г* (0,3 *М*) брома. При разгонке выделено 21,8 *г* (0,279 *М*) бензола, 2,25 *г* (0,014 *М*) бромбензола, 53,5 *г* (0,224 *М*) β-фенилэтилтрихлорсилана и 23,2 *г* (0,073 *М*) бром-(β-фенилэтил)трихлорсилана. Рассчитанное по формуле Ингольда отношение $K_{\text{β-фенилэтилтрихлорсилана}}/K_{\text{бензол}}$ оказалось равным 5,8.

Определение реакционной способности кремнеорганических ароматических бромидов в реакции с пиперидином. *p*-Бромфенилтриметилсилан был получен по реакции Гриньяра из триметилхлорсилана и бромистого *p*-бромфенилмагния с выходом 54% и имел следующие свойства: т. кип. 80° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,5258; d_4^{20} 1,2120. *p*-Бромфенилтриэтилсилан был получен по реакции Гриньяра из триэтилхлорсилана и бромистого *p*-бромфенилмагния с выходом 68% и имел следующие свойства: т. кип. 149° (14 *мм*); n_D^{20} 1,5314; d_4^{20} 1,1693. *p*-Бромбензилтриметилсилан был получен по реакции Гриньяра из *p*-бромбензилтрихлорсилана и бромистого метилмагния с выходом 72% и имел следующие свойства: т. кип. 96° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5289; d_4^{20} 1,1891. *p*-Бром-(β-фенилэтил)триметилсилан был получен по реакции Гриньяра из *p*-бром-(β-фенилэтил)три-

хлорсилана и бромистого метилмагния с выходом 80% и имел следующие свойства: т. кип. 115° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5205; d_4^{20} 1,1662. *p*-Бромбензилтриэтилсилан и *p*-бром-(β-фенилэтил)триэтилсилан были получены по методике [1].

Навеска ~0,1 *г* исследуемого бромида, 1 *мл* пиперидина и 0,1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ помещались в ампулу и смешивались. Ампула запаивалась и укреплялась на подвижной оси электромотора. Затем подвижная ось электромотора вместе с укрепленной на ней ампулой помещалась в глицериновый термостат с температурой 100°. Укрепление ампулы в средней части обеспечивало хорошее перемешивание содержимого ампулы. Через 1 час ампула вынималась из термостата, охлаждалась и ее содержимое выливалось в 10 *мл* воды; стенки ампулы промывались раствором азотной кислоты. Органический слой экстрагирован эфиром и отделен. Водный слой обработан 10%-ным раствором $AgNO_3$. Осадок AgBr отфильтровывался и анализировался весовым методом. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Спектральный анализ был проведен Ю. П. Егоровым и И.Лифановой, за что приносим им глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Изучено направление бромирования в кольцо бензилалкилхлорсиланов и β-фенилэтилалкилхлорсиланов в зависимости от соотношения алкильных радикалов и атомов хлора у атома кремния.

2. Реакционная способность бензилтриметилсилана в реакции бромирования выше, нежели β-фенилэтилтриметилсилана, а для бензилтрихлорсилана занимает среднее положение между реакционной способностью фенилтрихлорсилана и β-фенилэтилтрихлорсилана.

3. Реакционная способность бромидов $R_3Si(CH_2)_n C_6H_4 Br$ к действию пиперидина располагается в ряд $\alpha > \gamma > \beta$.

4. Полученные результаты подтверждают наличие эффекта сопряжения связи Si—C и ароматического кольца в триалкилбензилсиланах и отсутствие такового в трихлорбензилсиланах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Н. Г. Толстикова, Докл. АН СССР **118**, 957 (1958).
2. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1424.
3. Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 80.
4. Е. А. Чернышев и М. Е. Долгая, Ж. общ. химии, **29**, 1850 (1959).
5. Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», вып. 1 ЦБТИ, Л., 1958, стр. 115.
6. В. Н. Уфимцев и М. М. Малафеева, Докл. АН СССР **99**, 555 (1954).
7. C. K. Ingold, M. S. Smith, J. Chem. Soc. **1938**, 905.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, Э. Н. КЛЮКИНА и А. Д. ПЕТРОВ

АЦИЛИРОВАНИЕ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ И СИНТЕЗ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ α-МЕТИЛСТИРОЛОВ

Недавно нами были синтезированы *p*-триметил- и *p*-триэтилсилилстиролы и α-метилстиролы [1], а также изучена их полимеризация, сополимеризация и свойства полученных полимеров [2]. Было показано, что последние имеют ряд преимуществ перед полимерами из стирола, в частности более высокую температуру размягчения. В настоящем исследовании мы предприняли синтез кремнесодержащих α-метилстиролов $R_3Si(CH_2)_nC_6H_4C(CH_3)=CH_2$, где $n = 1,2$. В предыдущем исследовании [1] нами была предложена следующая схема синтеза α-метилстиролов:

$$R_3Si(CH_2)_n-C_6H_4-MgBr + CH_3COCH_3 \rightarrow R_3Si(CH_2)_n-C_6H_4-C(OH)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} R_3Si(CH_2)_n-C_6H_4-C(CH_3)=CH_2$$

Однако если эта схема была удовлетворительна для $n = 0$, то в случае $n = 1,2$ оказалось, что магнийорганические соединения весьма неактивны и получение α-метилстиролов по этой схеме затруднительно.

В данной работе была использована другая схема получения кремнесодержащих α-метилстиролов:

$$R_3Si(CH_2)_n-C_6H_5 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} R_3Si(CH_2)_n-C_6H_4-COCH_3 \xrightarrow{+CH_3MgBr} R_3Si(CH_2)_n-C_6H_4-C(OH)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} R_3Si(CH_2)_n-C_6H_4-C(CH_3)=CH_2$$

$n=1,2.$

Несколько лет назад нами совместно с Кулиш [3] был разработан метод ацилирования триметилбензилсилана хлористыми ацилами при помощи $AlCl_3$. Этот метод в настоящем исследовании был распространен также на β-фенилэтилтриалкилсиланы и усовершенствован.

Недавно было показано, что в ряду $R_3Si(CH_2)_n-C_6H_5$ соединения с $n=1$, т. е. с β-положением ароматического кольца относительно атома кремния, отличаются значительно большей, чем их соседние гомологи, реакционной способностью к действию электрофильных реагентов (например нитрование [4], бромирование [5]). Наблюдаются также аномалии в спектрах [6] и дипольных моментах [7] подобного рода соединений. Эти явления объясняются, по нашему мнению, наличием

сопряжения связи Si—C с ароматическим кольцом, находящимся к атому Si в β-положении. Поэтому представлялось интересным, наряду с основной задачей настоящей работы, попутно выяснить вопрос о реакционной способности бензил- и β-фенилэтилтриалкилсиланов в реакции ацилирования. К сожалению, реакция ацилирования фенилтриалкилсиланов при помощи $AlCl_3$ невозможна вследствие расщепления хлористым алюминием связи $Si—C_{фенил}$.

Для определения относительной реакционной способности триметилбензилсилана и β-фенилэтилтриметилсилана был использован метод конкурирующих реакций. Смесь одного моля бензола с одним молем триметилбензилсилана или β-фенилэтилтриметилсилана ацилировалась одним молем хлорангидрида капроновой кислоты с одним молем хлористого алюминия. Хлорангидрид капроновой кислоты выбран потому, что в этом случае обеспечивалась достаточно большая разница в температурах кипения получаемых веществ, что делало надежным их разделение. По результатам реакции определялись конечные концентрации бензола и кремнеуглеводорода и по формуле Ингольда [8] $k/k_{бензола} = \lg \frac{x}{x_0} \Big/ \lg \frac{y}{y_0}$, где k — константа скорости реакции кремнеуглеводорода; $k_{бензола}$ — константа скорости реакции бензола; x, x_0, y, y_0 — начальные и конечные концентрации кремнеуглеводорода и бензола; рассчитывалась относительная (по отношению к реакционной способности бензола) реакционная способность кремнеуглеводорода. Оказалось, что в реакции ацилирования триметилбензилсилан примерно в 24 раза активнее бензола, в то время как β-фенилэтилтриметилсилан в этой же реакции активнее бензола примерно только в 16 раз. Повышенная реакционная способность бензилсилана по отношению к ближайшему гомологу является также, очевидно, результатом сопряжения связи Si—C с ароматическим кольцом.

При изучении конкурирующих реакций кремнеорганические кетоны были получены с выходами до 70%, в то время как в предыдущем исследовании [3] нам удавалось получить кетоны с выходами не более 35%. Полученные результаты навели на мысль, что проведение реакции в растворе бензола должно способствовать повышению выхода кремнеорганического кетона. И действительно, проведение реакции в растворе бензола при соотношении в молях кремнеуглеводород: бензол от 1 : 2 до 1 : 4 значительно увеличивало выход желаемого кетона. Некоторые сравнительные данные по выходам кетонов по старому и новому методам приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кремнесодержащий кетон	Выход в % без бензола	Выход в % (реакция в растворе бензола)
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COCH_3$	28	70
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COCH_3$	17	72
$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_4COCH_3$	20	35
$(CH_3)SiCH_2C_6H_4COC_5H_{11}$	32	76

Все описанные ниже кетоны были получены при проведении реакции в растворе бензола. Формулы, выходы и свойства полученных кетонов приведены в табл. 2. Из пара-замещенных ацетофенонов (т. е. кетонов 1, 2, 3, 4 в табл. 2) по реакции Гриньяра с использованием CH_3MgCl были получены соответствующие спирты с целью их дегидратации до соответствующих стиролов. Уже в процессе реакции и при разгонке шла частичная дегидратация образовавшихся спиртов, и лишь в двух случаях из четырех удалось выделить спирты в достаточно чистом виде; их формулы и свойства приведены в табл. 3.

Спирты, а также полученные при их разгонке нижекипящие фракции, соответствующие смесям стиролов со спиртами, подвергались де-

Таблица 2

Номер по пор.	Кремнеорганический кетон	Выход в %	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C	Вычислено в %			Найдено в %		
							C	H	Si	C	H	Si
1	$(CH_3)_3SiCH_2C_3H_4COCH_3$	70	140—141 (14)	1,5254	0,9620	207	69,90	8,73	13,59	69,84 69,52	8,68 8,72	13,56 13,82
2	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COCH_3$	72	152,5—154 (11)	1,5270	0,9648	160	70,90	9,09	12,73	70,86 70,54	9,06 9,09	12,78 12,92
3	$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_4COCH_3$	35	141—143 (4)	1,5260	0,9633	170	72,58	9,68	11,30	72,42 72,36	9,68 9,63	11,42 11,48
4	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COCH_3$	29	158—160 (2)	1,5279	0,9860	110	73,28	9,92	10,70	73,22 73,18	9,86 9,78	10,53 10,64
5	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COC_5H_{11}$	76	150—152 (4)	1,5093	0,9280	133	73,28	9,92	10,70	73,18 73,06	9,84 9,80	10,73 10,92
6	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COC_5H_{11}$	69	163—165 (4)	1,5130	0,9297	132	73,91	10,14	10,14	73,96 73,58	10,14 10,10	10,28 10,12
7	$(C_2H_5)_3SiCH_2C_3H_4COC_5H_{11}$	70	212—213 (7)	1,5188	0,9397	102	75,00	10,52	9,21	74,96 74,82	10,50 10,44	9,25 9,32

Таблица 4

Кремнеорганический α-метилстирол	Выход в %	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Вычислено в %			Найдено в %		
					C	H	Si	C	H	Si
$(CH_3)_3SiCH_2C_3H_4C(CH_3){=}CH_2$	42	88 (4)	1,5230	0,8914	76,47	9,80	13,73	76,28 76,38	9,70 9,68	13,68 13,91
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4C(CH_3)-CH_2$	25	99—101 (3,5)	1,5150	0,8920	77,06	10,09	12,85	76,95 76,83	10,12 10,03	12,68 12,78
$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_4C(CH_3){=}CH_2$	40	131—132 (3)	1,5230	0,9108	78,05	10,57	11,38	78,10 77,94	10,56 10,42	11,36 11,48
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_4C(CH_3){=}CH_2$	44	126,5—127,5 (3)	1,5120	0,9083	78,46	10,77	10,77	78,54 78,63	10,69 10,73	10,84 10,92

Таблица 3

Кремнеорганический спирт	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	OH в %	
				вычислено	найдено
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4C(OH)CH_3$ (с группой CH_3 у C(OH))	125—127 (4)	1,5120	0,9348	7,65	7,48; 7,56
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_4C(OH)CH_3$ (с группой CH_3 у C(OH))	146—150 (3)	1,5265	0,9677	6,11	6,02; 5,94

гидратации. Спирты, у которых три валентности кремния насыщены метильными радикалами, количественно дегидратировались уже при кипячении с кислым сернокислым калием. Однако спирты, у которых три валентности кремния насыщены этильными радикалами, дегидратировались с $KHSO_4$ лишь частично, и они были дегидратированы пропусканием над Al_2O_3 в кварцевой трубке при 340° в вакууме 160—180 *мм*. Выходы и свойства полученных стиролов представлены в табл. 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе кремнеуглеводороды были синтезированы по реакции Гриньяра и имели следующие свойства: бензилтриметилсилан — т. кип. 184 — 185° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4942; d_4^{20} 0,8659; бензилтриэтилсилан — т. кип. 249 — 250° (748 *мм*); n_D^{20} 1,5088; d_4^{20} 0,8975: β-фенилэтилтриметилсилан — т. кип. 208 — 210° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 0,8632; β-фенилэтилтриэтилсилан — т. кип. 265 — 266° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 0,8866. Поскольку все синтезы кетонов однотипны, нами приводится описание лишь одного типового опыта.

Синтез *p*-триметилсилилметилацетофенона. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, термометром и обратным холодильником, помещалась смесь 242 *г* (1,5 *М*) бензилтриметилсилана и 234 *г* (3 *М*) бензола. В реакционную колбу при энергичном перемешивании в течение 2 час. десятью равными порциями добавлено 58,5 *г* (0,75 *М*) хлористого ацетила и 97,5 *г* (0,75 *М*) хлористого алюминия (можно также добавлять эквимолекулярное по отношению к кремнеуглеводороду количество хлористого ацила и $AlCl_3$. Выход кетона в этом случае несколько ниже при увеличении в 1,6 — 1,8 раз его абсолютного количества). Реакционная колба охлаждалась водой так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 30°. После окончания прибавления хлористого ацетила и $AlCl_3$ смесь перемешивалась еще 30 — 40 мин. при комнатной температуре и затем разлагалась выливанием в колотый лед. Органический слой экстрагировался эфиром, высушивался и разгонялся. При разгонке выделено 225 *г* бензола, 134,3 *г* триметилбензилсилана с т. кип. 185 — 188° (750 *мм*) и 105,3 *г* *p*-триметилсилилметилацетофенона с т. кип. 140 — 141° (14 *мм*); n_D^{20}1,5254; d_4^{20} 0,9620. Выход кетона 70% от теорет.; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона кетона 207°. Формулы, выходы, свойства и анализы синтезированных кетонов представлены в табл. 2.

Ацилирование эквимолекулярной смеси бензилтриметилсилана и бензола. Реакция проводилась в приборе предыдущего опыта. В колбу помещалось 164 *г* (1 *М*) бензилтриметилсилана и 78 *г* (1 *М*) бензола. При перемешивании в течение 2,5 час. при температуре 20 — 30° десятью равными пор-

циями прибавлено 134,5 *г* (1 *М*) хлорангидрида капроновой кислоты и 133,3 *г* (1 *М*) хлористого алюминия. Затем смесь перемешивалась при 30° еще в течение 3 час., после чего разлагалась выливанием на колотый лед. Органический слой экстрагировался эфиром, высушивался и разгонялся на колонке в 30 теоретических тарелок. При разгонке выделено 73,4 *г* (0,928 *М*) бензола с т. кип. 79,5 — 80°; 26,7 *г* (0,163 *М*) бензилтриметилсилана с т. кип. 54,5 — 55° (4 *мм*); 0,8 *г* фракции с т. кип. 55,5 — 95° (4 *мм*); 1,3 *г* (0,0016 *М*) амилфенилкетона с т. кип. 95 — 95,3° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5060; (d_4^{20} 0,9635; температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона не дает депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном заведомого амилфенилкетона); 1,2 *г* фракции с т. кип. 95,3 — 152° (4 *мм*); 192,5 *г* (0,734 *М*) *p*-триметилсилилметилфениламилкетона с т. кип. 152 — 153,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 0,9292; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 133°; 37,3 *г* вышекипящего остатка.

Вышекипящий остаток представляет собой поликетоны. Учитывая, что бензол выделен обратно в количестве 73,4 *г* с некоторым приближением, считаем, что весь остаток получен из бензилметилсилана через стадию монокетона. Таким образом, в конечный момент реакции в реакционной смеси находилось 73,4 *г*, или 0,928 *М* бензола и 26,7 *г*, или 0,163 *М* бензилтриметилсилана. Отношение $k_{бензилтриметилсилана} / k_{бензола}$, рассчитанное по формуле Ингольда [8], оказалось равным 24.

Ацилирование эквимолекулярной смеси β-фенилэтилтриметилсилана и бензола. Реакция проводилась в приборе и при условиях предыдущего опыта. В реакции было использовано 178 *г* (1 *М*) β-фенилэтилтриметилсилана, 78 *г* (1*М*) бензола, 134,5 *г* (1 *М*) хлорангидрида капроновой кислоты и 133,3 *г* (1 *М*) хлористого алюминия. При разгонке на колонке в 30 теоретических тарелок выделено: 71,8 *г* (0,908 *М*) бензола с т. кип. 79—80°; 38,4 *г* (0,216 *М*) β-фенилэтилтриметилсилана с с т. кип. 69—70° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4872; 1,8 *г* фракции с т. кип. 70,5—94,5° (4 *мм*); 2,8 *г* (0,036 *М*) амилфенилкетона с т. кип. 94,5—95,5°, n_D^{20} 1,5068; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 153° (не дает депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном заведомого амилкетона); 2,1 *г* фракции с т. кип. 95,5—163° (4 *мм*); 189,8 *г* (0,69 *М*) *p*-триметилсилилэтилфениламилкетона с т. кип. 163—164,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5138; d_4^{20} 0,9285; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 132°; 40,8 *г* вышекипящего остатка.

Вышекипящий остаток представляет собой поликетон, образовавшийся, по-видимому, в основном из кремнеуглеводорода через стадию монокетона. Таким образом, в конечный момент реакции в реакционной смеси находилось 71,8 *г* или 0,908 *М* бензола и 38,4 *г*, или 0,216 *М* β-фенилэтилтриметилсилана. Отношение $k_{β\text{-фенилэтилтриметилсилана}} / k_{бензола}$, рассчитанное по формуле Ингольда [8], оказалось равным 16.

Получение *p*-(триметилсилилметил)фенилдиметилкарбинола. Поскольку получение спиртов из кетонов проводилось в одинаковых условиях, приводим лишь один типовой опыт. Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с затвором, обратным холодильником и капельной воронкой. В приборе был приготовлен хлористый метилмагний из CH_3Cl и 10 *г* (0,42 *М*) Mg в 200 *мл* абсолютного эфира. К полученному реактиву Гриньяра в течение часа при 20—30° прибавлено 40 *г* (0,19 *М*) *p*-(триметилсилилметил)ацетофенона. Затем смесь перемешивалась 1 час при комнатной температуре и 30 мин. при кипении эфира, после чего разложена льдом. Эфирный слой отделялся, высушивался Na_2SO_4 и перегонялся. При разгонке происходила частичная дегидратация. Выделено 8, 8 *г* фракции с т. кип. 90—125° (4 *мм*), являющейся смесью соответствующего стирола и карбинола и 16,1 *г* *p*-(триметилсилилметил)фенилдиметилкарбинола. Таким же образом удалось выделить *p*-(триэтилсилилэтил)фенилдиметилкарбинол. Свойства этих двух спиртов представлены в табл. 3. В двух других случаях были выделены лишь смеси соответствующих стиролов и спиртов.

Дегидратация *p*-(триметилсилилметил)фенилдиметилкарбинола. В колбу Фаворского, снабженную нисходящим холодильником, помещалось 16 *г* *p*-(триметилсилилметил)фенилдиметилкарбинола, 1 *г* гидрохинона и 3,5 *г* $KHSO_4$. При нагревании смеси выделяется вода, которая постепенно отгоняется. После прекращения выделения воды реакция заканчивается и реакционная смесь высушивается Na_2SO_4. При разгонке выделено 6,2 *г* p-(триметилсилилметил)-α-метилстирола с т. кип. 88—89° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5230; d_4^{20}0,8914; выход 42%. Подобно была дегидратирована смесь, полученная при синтезе *p*-(триметилсилилэтил) фенилдиметилкарбинола. Спирты с этильными радикалами у кремния были дегидратированы над Al_2O_3 по ранее описанному методу [1]. Результаты опытов представлены в табл. 4.

ВЫВОДЫ

1. Улучшен ранее разработанный метод ацилирования ароматических кремнеуглеводородов, что позволяет получать соответствующие кетоны с выходами до 70%.
2. Бензилтриметилсилан ацилируется в 24 раза, а β-фенилэтилтриметилсилан лишь в 16 раз быстрее бензола, что объясняется сопряжением связи Si—C и ароматического кольца в бензилтриметилсилане.
3. Синтезировано несколько пара-замещенных кремнесодержащих α-метилстиролов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Н. Г. Толстикова, Докл. АН СССР, **118**, 957 (1958).
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР **119**, 282 (1958).
3. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и И. А. Кулиш, Докл. АН СССР **100**, 929 (1955).
4. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1424.
5. Е. А. Чернышев и Н. Г. Толстикова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1595.
6. Ю. П. Егоров и Е. А. Чернышев, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, Изд. Львовского гос. ун-та, 1957, стр 390.
7. Г. Н. Карцев, Я. К. Сыркин, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР **122**, 99 (1958).
8. C. K. Ingold, M. S. Smith, J. Chem. Soc. **1938**, 905.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИЙ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Н. Ф. ОРЛОВ, Б. Н. ДОЛГОВ и М. Г. ВОРОНКОВ

ТРИС(ТРИОРГАНОСИЛИЛ)БОРАТЫ

Кремнеорганические производные бора, содержащие связь Si—O—B, привлекли к себе в самое последнее время внимание ряда исследователей [1—20]. Этот интерес обусловлен прежде всего возможностью практического использования боркремнеорганических соединений, например, в качестве гидрофобных [1], электроизоляционных [2] и термостойких покрытий [3, 4]. Широко известное применение борного ангидрида [5], триалкилборатов [6, 7] или борной кислоты [8] в качестве катализаторов полимеризации полисилоксанов основано на промежуточном образовании соединений со связями Si—O—B. Использование соединений бора при синтезах арилгалогенсиланов также, вероятно, сопряжено с образованием кремнеорганических производных бора [9], что подтверждается способностью трис(триметилсилил)бората катализировать реакцию арилирования гидрохлорсиланов [10,11].

Разрабатывая методы синтеза различных кремнеэлементоорганических соединений (см. например, [12, 13], нам представлялось интересным дополнить ранее разработанные способы получения триорганосилиловых эфиров борной кислоты — трис(триорганосилил)боратов [14—16] новыми. Патентные указания Крибля [14, 15] на возможность синтеза трис(триметилсилил)бората взаимодействием борной кислоты с триметилэтоксисиланом в дальнейшем не были подтверждены, хотя для получения высших трис(триалкилсилил)боратов подобный метод был с успехом использован [16]. Способы получения трис(триалкилсилил)боратов реакцией гексаалкилдисилоксанов с борным ангидридом, взаимодействием триалкилхлорсиланов с борной кислотой или с триалкилборатами или переэтерификацией триалкилборатов триалкилсиланолами, описанные одним из нас [16], приводят к недостаточно высоким выходам (20—30%). Нами разработаны новые методы синтеза трис(триорганосилил)боратов, отличающиеся отличными выходами (80—95%) [12, 17]. Первые два из них основаны на реакциях триорганосиланолов с борным ангидридом или борной кислотой

$$3R_3SiOH + B(OH)_3 \longrightarrow (R_3SiO)_3B + 3H_2O \qquad (1)$$

$$6R_3SiOH + B_2O_3 \longrightarrow 2(R_3SiO)_3B + 3H_2O \qquad (2)$$

Третий метод синтеза трис(триорганосилил)боратов основан на взаимодействии триорганосиланов с борной кислотой в присутствии коллоидного никеля [12]

$$3R_3SiH + B(OH)_3 \longrightarrow (R_3SiO)_3B + 3H_2 \qquad (3)$$

Реакции (1) и (2) осуществляются путем непрерывной азеотропной отгонки воды от смеси триорганосиланолов с борной кислотой или борным ангидридом, содержащей инертный растворитель (бензол) *. Ин-

* После того как основные результаты настоящей работы были опубликованы [12], в литературе появились указания на возможность осуществления реакций (1) [18], (2) [19] и (3) [20]. В отличие от нашего метода связывание воды при синтезе трис(триэтилсилил)бората по схеме (2) осуществлялось при помощи безводного $CuSO_4$, причем выход $[(C_2H_5)_3SiO]_3B$ составлял лишь 40%.

Таблица

Трис(триорганосилил)бораты

Соединение	Т. кип. °C (*p мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход %	Si, % вычислено	Si, % найдено	B, % вычислено	B, % найдено	Получено по схеме
$[(CH_3)_2C_2H_5SiO]_3B$*	93—94 (6)	0,8598	1,4012	47	26,29	—	3,38	3,27; 3,26	1
$[(C_2H_5)_2CH_3SiO]_3B$	138—140 (6)	0,8773	1,4240	61	23,24	22,87; 22,78	2,98	2,99; 2,86	2
$[(C_2H_5)_3SiO]_3B$	172—175 (6)	0,8904	1,4378	84	20,83	20,56; 20,49	2,67	2,63; 2,58	1
	165—167 (5)	0,8906	1,4377	92	20,83	20,64; 20,72	2,67	2,72; 2,69	2
	154—155 (4)	0,8915	1,4373	61	20,83	20,77; 20,68	2,67	2,65; 2,62	3
$[(C_2H_5)_2C_6H_5SiO]_3B$*	250—255 (6)	1,0125	1,5200	85	15,66	14,91; 15,03	2,01	1,98; 2,97	1
$[(C_6H_5)_2CH_3SiO]_3B$*	320—325 (3)	1,120	1,5850	77	12,95	12,46; 12,34	1,66	—	1
$[(C_6H_5)_3SiO]_3B$*	Т. пл. 150—	—	—	98,5	10,04	9,97; 9,89	1,29		1

* Новое соединение.

тересно, что в этих условиях конкурирующая реакция конденсации триорганосиланолов в гексаорганодисилоксаны

$$2R_3SiOH \longrightarrow R_3SiOSiR_3 + H_2O, \quad (4)$$

наличие которой можно было ожидать, не имеет места. Получение трис(триорганосилил)-боратов по схеме (3) производится путем нагревания смеси триорганосилана и борной кислоты в присутствии коллоидного никеля, образующегося при взаимодействии хлористого никеля с триорганосиланом.

Указанными тремя методами нами получено шесть трис(триорганосилил)боратов (см. таблицу), четыре из которых ранее были не известны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триорганосиланолы получены по ранее описанной методике [21]; их константы хорошо соответствовали литературным данным; борная кислота и борный ангидрид марки ч. д. а. применялись без дальнейшей очистки. Триэтилсилан синтезирован реакцией этилдихлорсилана с магнийбромэтилом и имел т. кип. 108° (757 *мм*); n_D^{20} 1,4113; d^{20}_4 0,7311.

Кремний в трис(триорганосилил) боратах определялся путем минерализации смесью олеума и азотной кислоты. Осадок кремневой кислоты отфильтровывался и прокаливался при 900°. Содержание бора устанавливалось титрованием навески вещества в водно-диоксановой среде 0,1 *N* раствором NaOH в присутствии маннита (индикатор фенолфталеин).

Для иллюстрации разработанных трех методов синтеза опишем получение трис(триэтилсилил)бората по схемам (1), (2) и (3). Все остальные трис(триорганосилил) бораты синтезировались этими же

методами. Физические константы веществ после дополнительной очистки, выходы и данные анализа приведены в таблице (см. стр. 1608).

Синтез $[(C_2H_5)_3SiO]_3B$ по схеме (1). Смесь 3,1 *г* H_3BO_3 (0,06 *М*), 19,8 *г* (0,15 *М*) триэтилсиланола и 70 *мл* бензола нагревалась в течение 1 часа с обратным холодильником, соединенным с водоотборной ловушкой. За это время выделилось 2,4 *мл* воды. От реакционной смеси отгонялся растворитель, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 17,0 *г* (84,0%) трис(триэтилсилил)бората с т. кип. 172—174° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4378.

Синтез $[(C_2H_5)_3SiO]_3B$ по схеме (2). 3,5 *г* B_2O_3 (0,05 *М*), 39,6 *г* (0,3 *М*) триэтилсиланола и 80 *мл* бензола нагревались в течение 2 час., как указано в предыдущем опыте. После отделения 2,65 *мл* воды бензол был отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 37,0 *г* (92,0%) трис(триэтилсилил) бората с т. кип. 165—167° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4377.

Синтез $[(C_2H_5)_3SiO]_3B$ по схеме (3). 4,32 *г* H_3BO_3 (0,07 *М*), 2,8 *г* (0,24 *М*) триэтилсилана и 0,01 *г* коллоидного никеля нагревались с обратным холодильником в течение 14 час. За это время температура реакционной смеси достигла 148° и выделилось 4,5 *л* водорода. При фракционированной перегонке в вакууме получено 17,0 *г* (61,0%) трис(триэтилсилил)бората с т. кип. 154—155° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4373.

ВЫВОДЫ

Разработаны три новых метода синтеза трис(триорганосилил)боратов, основанных на взаимодействии триорганосиланолов с борным ангидридом или с борной кислотой, а также на реакции H_3BO_3 с триорганосиланами. Этими методами получено шесть соединений этого типа, из которых четыре синтезированы впервые.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. I. Patnode, пат. США 2434953 (1948); Chem. Abstrs **42**, 2985 (1948).
2. K. Hizawa, E. Nojimoto, Япон. пат. 4791 (1953); Chem. Abstrs 48, 11109 (1954).
3. E. Nijimoto, Япон. пат. 1441 (1952); Chem. Abstrs **47**, 6179 (1953).
4. K. Nishikawa et al. Япон. пат. 3493 (1953); Chem. Abstrs **48**, 7932 (1954).
5. R. R. McGregor, E. L. Warrick, пат. США 2375998 (1945); Chem. Abstrs **40**, 245 (1946); пат. США 2431878 (1947); Chem. Abstrs **42**, 1761 (1948).
6. E. G. Rochow, пат. США 2371068 (1945); Chem. Abstrs **39**, 4889 (1945).
7. J. Swiss, C. E. Arntzen, пат. США 2595727 (1952); Chem. Abstrs **46**, 7362 (1952).
8. S. Nitzshe, M. Wick, пат. ФРГ 958702 (1957); РЖХим. **1958**, 27082.
9. Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский, С. А. Голубцов и Н. П. Филимонова, Докл. АН СССР **117**, 623 (1957).
10. A. J. Barry, пат. США 2611775 (1952); Chem. Abstrs **47**, 8092 (1953).
11. Англ. пат. 694526 (1953); Chem. Abstrs **48**, 10765 (1954).
12. Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов и М. Г. Воронков, Тр. конференции по химии и практическому применению кремнеорганических соединений, вып. 1, Л., ЦБТИ, 1958, стр. 161.
13. Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов и М. Г. Воронков, Докл. АН СССР **122**, 246 (1958).
14. R. H. Krieble, пат. США 2440101 (1948); Chem. Abstrs **42**, 6376 (1948).
15. Англ. пат. 643298 (1950); Chem. Abstrs **45**, 7819 (1951).
16. М. Г. Воронков и В. Н. Згонник, Ж. общ. химии **27**, 1476 (1957).
17. Н. Ф. Орлов и Б. Н. Долгов, авт. свид. 115167 (1958).
18. E. W. Abel, A. Singh, J. Chem. Soc. **1959**, 690.
19. Б. И. Яковлев и Н. В. Виноградова, Ж. общ. химии **29**, 695 (1959).
20. Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин и Н. П. Харитонов, Докл. АН СССР **122**, 607 (1958).
21. Б. Н. Долгов и Н. Ф. Орлов, Докл. АН СССР **117**, 617 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

В. А. ПОНОМАРЕНКО, В. Г. ЧЕРКАЕВ и Н. А. ЗАДОРОЖНЫЙ

ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛКИЛХЛОРКРЕМНЕГИДРИДОВ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущих сообщениях [1—6] мы уже останавливались на некоторых особенностях присоединения кремнегидридов к ненасыщенным соединениям в присутствии платинированного угля. Эти особенности касались влияния индуктивного и отчасти стерического эффектов силильных групп в реакции присоединения, экранирования двойной связи непредельного соединения, механизма реакции, влияния условий реакции и других факторов на выход продуктов присоединения. Цель данной работы заключалась в том, чтобы в какой-то степени выяснить эти же вопросы в отношении реакций присоединения, где используется другой катализатор — платинохлористоводородная кислота.

Для выяснения влияния природы и числа групп и атомов, связанных с атомом Si, на относительную активность кремнегидридов и в данном случае был использован примененный нами ранее [4, 5] метод «конкурирующего» присоединения их к этилену. Все опыты проводились в идентичных условиях (см. табл. 1 и Экспериментальную часть). Результаты этих опытов представлены в табл. 1, из которой нетрудно составить ряд относительной активности исследованных силанов с этиленом в присутствии платинохлористоводородной кислоты, а именно: $(CH_3)(Cl)_2SiH > (CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiH > (C_2H_5)(Cl)_2SiH >$
$> (C_3H_7)(Cl)_2SiH > (CH_3)(C_2H_5)_2SiH > Cl_3SiH > (C_2H_5)_3SiH$.

Сопоставление этого ряда активности с рядом активности $(CH_3)(C_2H_5)_2SiH > (CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiH > (C_2H_5)(Cl)_2SiH > Cl_3SiH$ установленным нами для реакции присоединения к эфирам $CH_2{=}CHCH_2OCF_2CF_2H$ и $CH_2{=}CH\cdot CH_2OCF_2CF(Cl)H$ в присутствии платинированного угля при 160°, позволяет отметить следующее: 1) присоединение алкилхлоркремнегидридов к этилену в присутствии H_2PtCl_6 при 20—40° зависит не только от индуктивного влияния атомов хлора и алкильных групп, связанных с Si, но в значительной степени от стерических особенностей тех же атомов и групп; 2) в присутствии платинированного угля, когда реакция протекает в более жестких условиях, роль стерического фактора становится менее заметной; 3) реакции «конкурирующего» присоединения кремнегидридов к этилену в присутствии H_2PtCl_6 в отличие от «конкурирующего» присоединения тех же гидридов к $CH_2{=}CHCH_2OCF_2CF_2H$ и $CH_2{=}CHCH_2OCF_2CF(Cl)H$ с платинированным углем не обнаруживают каких-либо заметных признаков «активации» присоединения кремнегидридов типа R_3SiH в присутствии алкилхлоркремнегидридов типа $RSiHCl_2$, R_2SiHCl или же Cl_3SiH.

В самом деле, если мы попытаемся сравнить выведенный выше ряд активности с данными по электроотрицательности групп X_3Si ($X{=}R$, Cl) (см. табл. 2), которую можно определить из колебательных частот

Таблица 1

Результаты реакций «конкурирующего» присоединения кремнегидридов к этилену*

Кремнегидрид	Cl Cl—SiH CH_3	Cl CH_3—SiH C_2H_5	Cl Cl—SiH C_2H_5	Cl Cl—SiH C_3H_7	CH_3 C_2H_5—SiH C_2H_5	Cl Cl—SiH Cl	C_2H_5 C_2H_5—SiH C_2H_5	Занимаемое место в ряду активности
Cl Cl—SiH CH_3		77 : 37	54 : 35	—	111 : 17	—	—	1
Cl CH_3—SiH C_2H_5	37 : 77		83 : 71	107 : 29	—	—	—	2
Cl Cl—SiH C_2H_5	35 : 54	71 : 83		40 : 32	«3» $>$ «5»	98 : 30	105 : 16	3
Cl Cl—SiH C_3H_7	—	29 : 107	32 : 40	—	—	—	—	4**
CH_3 C_2H_5—SiH C_2H_5	17 : 111	—	«5» $<$ «3»	—		121 : 23	53 : 8	5
Cl Cl—SiH Cl	—	—	30 : 98	—	23 : 121		117 : 5	6
C_2H_5 C_2H_5—SiH C_2H_5	—	—	16 : 105	—	8 : 53	5 : 117		7

* Цифры в табл. 1 показывают выход продуктов присоединения в миллимолях. Во всех случаях соотношение кремнегидридов, давление $CH_2=CH_2$, количество $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте были одинаковыми (см. Экспериментальную часть).

** Место, занимаемое $C_3H_7SiHCl_2$ в ряду активности кремнегидридов, установлено лишь в отношении первых трех членов ряда.

Таблица 2

Электроотрицательность групп X_3Si в X_3SiH

Группа X_3Si—	Колебательная частота связи Si—H в $см^{-1}$	Электроотрицательность [7]	Группа X_3Si—	Колебательная частота связи Si—H в $см^{-1}$	Электроотрицательность [7]
Cl_3Si—	2257	2,24	$(CH_3)(C_2H_5)(Cl)Si$—	2161*	2,13
$(CH_3)(Cl)_2Si$—	2214*	2,19	$(C_2H_5)_2(CH_3)Si$—	2103*	2,07
$(C_2H_5)(Cl)_2Si$—	2204	2,18	$(C_2H_5)_3Si$—	2098	2,07
$(C_3H_7)(Cl)_2Si$—	2206	2,19	$(C_2H_5)(C_3H_7)_2Si$—	2100*	2,07

* Спектры этих соединений сняты Н. С. Андреевым.

связи Si—H в этих соединениях [7], то между ними нельзя будет установить прямой зависимости. Эти факты можно объяснить, лишь допустив, что в нашем случае на активность алкилхлоркремнегидридов влияют одновременно оба фактора: как электроотрицательность, так и

объем связанных с кремнием атомов и групп. Увеличение числа атомов хлора и увеличение объема и числа органических радикалов понижают активность алкилхлоркремнегидридов в реакции присоединения.

Подобного рода примеры известны в органической химии. Так, результаты изучения кинетики реакций нуклеофильного замещения йодидов и бромидов типа $X_3C—CH_2—Y$ ($X=H$, F, CH_3; $Y=J$, Br) [8] показывают, что, аналогично нашему случаю, накапливание как электроотрицательных атомов фтора, так и значительно менее электроотрицательных метильных групп в β-положении к связи C—J или C—Br приводит к одному и тому же результату — резкому уменьшению скорости реакции замещения. В одном случае это уменьшение обуславливается сильным индуктивным эффектом атомов фтора, во втором — в основном стерическим эффектом алкильных групп.

Таблица 3

Присоединение CH_3SiHCl_2 к $CF_2=CH_2$

Номер опыта	Взято в реакцию: CH_3SiHCl_2 в г	$CH_2=CF_2$ в г	Катализатор	Количество катализатора в г	Условия опыта: Температура в °C	Макс. давление в *атм*	Время реакции в часах	Выделенные продукты реакции в г: $C_3H_3F_2(CH_3)SiCl_2$	$C_2H_5(CH_3)SiCl_2$	CH_3SiFCl_2	CH_3SiCl_3	CH_3SiHCl_2	Высококипящие продукты	Выход $CH_3Si(Cl)_2—C_2H_3F_2$ в %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	124	43	H_2PtCl_6	0,25*	160	34	1,6	61	—	12	3	24	18	39
2	115	65	H_2PtCl_6	0,25*	160	40	**	32,5	6,4	35	5	0	18,3	18
3	115	41	0,05% Pt—SiO_2	1	160	40	11,5	0	0	0	0	75	—	0
4	116	26	0,5% Pt/C	0,2	160	38	8	13	2	0	1	77	—	21
5	115	51	10% Pt/SiO_2	0,2	160	42	11,5	19,5	0	12	0	44	7	18

* Количество миллилитров 0,1 *М* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте.
** Температуру поднимали до 160° в течение 6 час.; при этом до 140° давление возрастало, а по достижении этой температуры начало снижаться.

В присутствии платинированного угля скорость и направление реакции присоединения, как уже отмечалось нами ранее [3, 9, 10], в значительной степени определяется также строением непредельного соединения. Если рассматривать молекулу ненасыщенного соединения с точки зрения характера стоящих у двойной связи радикалов (величины их электроотрицательности и стерического эффекта), то можно отметить, что экранирование двойной связи радикалами или атомами с большим стерическим эффектом или с большой электроотрицательностью, как правило, приводит к уменьшению скорости присоединения кремнегидридов и к снижению выхода продуктов реакции. Замена платинированного угля на платинохлористоводородную кислоту хотя и дает значительно лучшие результаты, однако и в этом случае отмеченная выше особенность влияния структуры непредельного соединения сохраняется. Так, данные табл. 3, 4, 5 и 6 позволяют расположить этилен и его фторзамещенные по способности присоединять кремнегидриды в присутствии H_2PtCl_6 или платинированного угля в следующий ряд:

$$CH_2=CH_2 > CH_2=CF_2 > CF_2=CF(Cl) > CF_2=CF_2.$$

Весьма важным для понимания закономерностей реакции присоединения является выяснение механизма взаимодействия связи Si—H с кратной связью непредельного соединения в присутствии H_2PtCl_6 и Pt **на носителях.**

Ряд исследователей [11—13], отмечая недостаточность имеющихся в настоящее время данных для окончательного решения этого вопроса, все же на основании некоторых косвенных признаков (порядок и стерео-

Таблица 4

Присоединение CH_3SiHCl_2 к $CF_2{=}CFCl$

Номер опыта	Взято в реакцию			Условия опыта				Продукты реакции					Выход $CH_3Si(Cl)_2C_2F_3ClH$ в %*
	CH_3SiHCl_2 в г	$CF_2{=}CF(Cl)$ в г	Катализатор	Количество катализатора в г	Температура в °C	Макс. давление в атм	Время реакции в часах	$CH_3{>}SiCl_2$ $C_2F_3ClH/$ в г	CH_3SiHCl_2 в г	Побочные продукты: $CF_2{-}CFCl$ | $CF_2{-}CFCl$ в мл	Побочные продукты: CH_3SiCl_3 в мл	Побочные продукты: Высококипящ. продукты в г	
1	120	92	H_2PtCl_6	1**	160	—	6	55,4	0	0	35	41	23
2	57,5	60	10% Pt/SiO_2	0,15	160	50	12,5	8,0	31	5	1	3	15
3	57,5	70	10% Pt/SiO_2	1,0	160	52	10,5	5,6	11	5	9	21	6

* В расчете на вступивший в реакцию CH_3SiHCl_2.
** Количество миллилитров 0,1 *М* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте.

специфичность присоединения, отсутствие подавления реакции ингибиторами радикальных процессов и других) принимают ионный механизм присоединения. Особенно определенно в этом отношении в одной из своих последних работ высказываются Бенкезер и Хикнер [13].

Таблица 5

Присоединение CH_3SiHCl_2 к $CF_2{=}CF_2$

Номер опыта	Взято в реакцию				Условия опыта			Продукты реакции			Выход $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2H$ в %**
	CH_3SiHCl_2 в г	$CF_2{=}CF_2$ в г*	Катализатор	Количество катализатора в г	Температура в °C	Максимальное давление в атм	Время реакции в часах	$CH_3{-}SiCl_2$ | CF_2HCF_2 в г	CH_3SiHCl_2 в г	Высококипящий остаток в г	
1	115	49	H_2PtCl_6	0,25***	160	26	12,5	12,5	79	9,3	19
2	82	26	0,05% Pt/SiO_2	1,0	160	28	13	12,5****	40	5	16
3	120	33	0,05% Pt/SiO_2	0,5	160	25	14	4,5	78	4,5	5,7
4	120	33	10% $Pt\ SiO_2$	0,15	160	25	74	7,9	60	5,2	7,1
5	117	36	0,5% $PdCl_2/SiO_2$	0,2	160	30	11,5	3,6	72	2	5,5

* $CF_2{=}CF_2$, содержавший ингибитор полимеризации, подавался в автоклав в виде газа или загружался в твердом состоянии; в обоих случаях точная дозировка фторолефина была затруднена.
** В расчете на вступивший в реакцию CH_3SiHCl_2.
*** Количество миллилитров 0,1 *М* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте.
**** Выделено также 6 *г* теломера $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ с т. кип. 137,5—138,5 (747,2 *мм*).

Наши последние данные по «конкурирующему» присоединению кремнегидридов к полифторэтилаллиловым эфирам в присутствии платинированного угля не позволяют столь быстро отвергнуть возможность радикального механизма [5]. Они скорее говорят в пользу именно этого специфического радикального механизма. Специфичность его, по нашему мнению, заключается в том, что он локализован на поверхности катализатора со всеми вытекающими отсюда последствиями: 1) влиянием на процесс адсорбционной способности реагирующих веществ, конечных продуктов реакции, а также вводимых иногда ингибиторов радикальных реакций, которая для различных веществ является, очевидно, раз-

Таблица 6

Результаты присоединения кремнегидридов к олефинам и ацетилену в присутствии H_2PtCl_6

Номер опыта	Гидридсилан и растворитель	Количество в г	Непредельное соединение	Количество катализатора в *мл*	Температура реакции в °С	Давление в *атм*	Время реакции в часах	Выделенные продукты	Количество в г	Выход в %
1	CH_3SiHCl_2	115	$CH_2{=}CH_2$	0,25	20—35*	15—2	0,5	$CH_3Si(Cl)_2C_2H_5$	117	83
2	CH_3SiHCl_2	58	$CH_2{=}CHCH_3$	0,3	20—30*	—	1	$CH_3Si(Cl)_2C_3H_7$	64,5	81,5
3	CH_3SiHCl_2	64	$CH{\equiv}CH$	1,2**	20—25*	19—8	21	$CH_3Si(Cl)_2CH{=}CH_2$	63	81
4	$C_2H_5SiHCl_2$	45	$CH{\equiv}CH$	1,5	20	20	7	$C_2H_5SiHCl_2$		3
	$CHCl_3$	100						$C_2H_5Si(Cl)_2CH{=}CH_2$	32,5	60
								$[(C_2H_5)\ (Cl)_2SiCH_2]_2$	8	
5	$CH_3(C_2H_5)SiHCl$	71	$CH{\equiv}CH$	1,6	20—45*	10	0,08	$(CH_3)\ (C_2H_5)Si(Cl)\ (CH{=}CH_2)$	5	
								$[(CH_3)\ (C_2H_5)\ (Cl)SiCH_2]_2$	66	83

* Подъем температуры за счет самопроизвольного разогревания при встряхивании автоклава.
** В аналогичном опыте с 0,06 *мл* катализатора присоединение не прошло (продолжительность опыта 48 час.).

личной. Вместе с тем будут различаться также скорость образования и активность радикалов на такой поверхности [5]; 2) так как реакция протекает на поверхности, то полимеризация таких непредельных соединений, как бутадиен, стирол, акрилонитрил и другие, которые обычно легко полимеризуются при присоединении к ним кремнегидридов в присутствии перекисей, в значительной степени подавляется [3, 12]; 3) наблюдается ориентированное поверхностью цис-присоединение вместо типичного для гомогенного процесса транс-присоединения [13]; 4) наблюдается аналогия (правда, не во всех случаях) между порядком присоединения в присутствии перекисей и в присутствии Pt на носителях: силильная группа, как правило, присоединяется к концевому углеродному атому непредельного соединения типа $CH_2{=}{=}CH{-}X$ ($X = R$, C_6H_5, OR, OCOR, CF_3, CN и т. п.); 5) в некоторых случаях реакция заканчивается взрывом (радикальный процесс, вероятно, переходит в разветвленный цепной, захватывающий всю массу реагентов) [14].

Возможность подобного рода радикальных или радикально-цепных процессов в гетерогенном катализе в настоящее время обоснована [15—17]. Более того, именно такой подход позволяет лучше понять особенности ряда гетерогенно - каталитических реакций (гидрирование, дейтерирование и т. п.), объяснить которые было затруднительно [15].

Механизм действия H_2PtCl_6 в отличие от платины на носителях является, несомненно, более сложным уже хотя бы потому, что H_2PtCl_6 в большей или меньшей степени восстанавливается в процессе реакции *. Однако строгая аналогия при использовании H_2PtCl_6 и Pt на носителях в порядке присоединения, в наличии продуктов теломеризации с $CH_2=CF_2$, $CF_2=CF_2$ и $CF_2=CF(Cl)$, фиксация свободных радикалов при взаимодействии R_3SiH с H_2PtCl_6 при помощи дифенилпикрилгидразила, образование платины в ходе реакции и ряд других косвенных данных позволяют допустить и в этом случае тот же радикальный механизм. Как и с Pt на носителях, в данном случае радикальная схема лучше может объяснить наблюдаемые факты, чем ионная. Присоединение на гетерогенном катализаторе можно было бы представить схематично так:

$$\text{H-Si}\equiv + \text{H}_2\text{C=CH-X} \longrightarrow \text{H}\ \dot{\text{S}}\text{i}\equiv + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{=CH-X}$$

$$\equiv\text{SiCH}_2\dot{\text{C}}\text{HX} + \text{H-Si}\equiv \longrightarrow \equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X} + \dot{\text{S}}\text{i}\equiv$$

где X = алкил, арил, OR, CN, CF_3, SiR_3, $SiCl_3$, CH_2SiR_3 и т. п.

То же самое имеет место в случае H_2PtCl_6, если в ходе реакции происходит ее восстановление до Pt, находящейся во взвешенном состоянии или оседающей на стенках автоклава. Если полного восстановления не происходит, то радикальный процесс, возможно, направляется взаимодействиями кратной и Si—H связей с внутренними сферами комплексов $H_2[PtCl_6]$ и $H_2[PtCl_4]$ [18], которые подобно гидрированию или гидратации соединений типа

$$[PtCl_2 \cdot C_2H_4]_2 + 4H_2 \xrightarrow{\text{комнатная температура}} 2Pt + 4HCl + 2C_2H_6 \qquad [19]$$

$$K[PtCl_3 \cdot C_2H_4] + H_2O \xrightarrow{100^\circ} Pt + 2HCl + CH_3CHO + KCl \qquad [19]$$

могут приводить к тому же результату.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трихлорсилан и метил- и этилдихлорсиланы очищались перегонкой технических продуктов на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок; прочие силаны получались из них магнийорганическим синтезом. Олефины, фторолефины и ацетилен вводились в автоклав непосредственно из баллона без дополнительной очистки. Платиновые и палладиевые катализаторы на носителях готовились обычным способом из $PtCl_4$ и $PdCl_2$. Раствор платинохлористоводородной кислоты готовился из продажной $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и изопропилового спирта-ректификата.

Реакция присоединения проводилась в однолитровом вращающемся автоклаве из нержавеющей стали марки ЭЯ-1—Т. Для опытов по оп-

* При комнатной температуре внесение раствора H_2PtCl_6 в кремнегидрид приводит к восстановлению лишь в случае триалкилсиланов (R_3SiH). Силаны типа R_2SiHCl, $RSiHCl_2$ и Cl_3SiH в этих условиях не восстанавливают H_2PtCl_6 до Pt, а образуют с ней, вероятно, какие-то комплексы, растворимые в силанах. В процессе восстановления H_2PtCl_6 при помощи R_3SiH наблюдается резкое изменение окраски дифенилпикрилгидразила, связанное, очевидно, с «фиксацией» образующихся при этом радикалов ($H^\cdot$, $R_3\dot{S}i$ и других):

$$\dot{R} + (C_6H_5)_2N\dot{N}C_6H_2(NO_2)_3 \xrightarrow{H_2PtCl_6} (C_6H_5)_2N\overset{R}{\overset{|}{N}}C_6H_2(NO_2)_3,$$

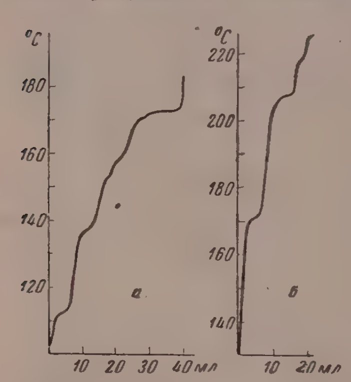
где $R^\cdot$ является $H^\cdot$, $R_3\dot{S}i$ и другим радикалом.

ределению сравнительной активности силанов методом «конкурирующего» присоединения использовался автоклав емкостью 0,25 *л*, в котором реагенты перемешивались встряхиванием. Перед загрузкой легколетучих реагентов автоклав охлаждался сухим льдом. Тетрафторэтилен загружался в твердом виде (охлажденный жидким азотом) или подавался в виде газа. Трифторхлорэтилен загружался в сжиженном состоянии. Остальные газы подавались под давлением непосредственно из баллонов. По окончании реакции продукты выгружались, профильтровывались и перегонялись на колонке эффективностью в 30—40 теоретических тарелок.

Сравнение активности кремнегидридов методом «конкурирующего» присоединения. Смесь двух кремнегидридов (по 0,3 *М* каждого) и 0,15 *мл* 0,001 *М* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в i-C_3H_7OH загружалась в автоклав емкостью 250 *мл*. Затем в автоклав подавался этилен до давления 25—28 *атм* *. Присоединение проводилось при комнатной температуре (через несколько минут после подачи этилена обычно наблюдалось саморазогревание автоклава до 30—40°) и заканчивалось после падения давления до 0—5 *атм*. Длительность поглощения для различных пар составляла от 0,5 до 24 час. Продукты реакции перегонялись на колонке эффективностью ~30 теоретических тарелок. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Присоединение метилхлорсилана к фтористому винилидену. Условия и результаты наиболее типичных опытов представлены в табл. 3.

Приведенные данные показывают, что из испытанных катализаторов наилучшие результаты дает платинохлористоводородная кислота. Удовлетворительные результаты получены также с 10% Pt/SiO_2 и с 0,5% Pt/C. В присутствии 0,01 и 0,05% Pt/SiO_2 и $PdCl_2/SiO_2$ присоединения не наблюдалось. Высокий выход продукта присоединения с H_2PtCl_6 удается получить при быстром нагревании реагентов до реакционной температуры (140—160°); медленный нагрев приводит к снижению выхода за счет усиления процесса термического разложения продукта присоединения по схеме



Фиг. 1. Кривые разгонки при атмосферном давлении продуктов теломеризации $CH{=}CF_2$ с CH_3SiHCl_2:

а — разгонка при 745 *мм* 61 *г* легкокипящих фракций (40—130° при 13—10 *мм*); *б* — разгонка при 747 *мм* 35 *г* высококипящих фракций (130—180° при 10—8 *мм*)

$$CH_3Si(Cl)_2CH_2CF_2H \rightarrow CH_3SiCl_2F + CH_2{=}CHF,$$

приводящего в конечном итоге к образованию метилэтилдихлорсилана как наиболее стойкого в этих условиях продукта. Присоединение сопровождается образованием высококипящих продуктов. Кривая разгонки этих продуктов (фиг. 1), а также элементарный анализ отдельных фракций показывают, что они представляют собой весьма сложную смесь изомерных теломеров. Выделить индивидуальные вещества из этой смеси не удалось.

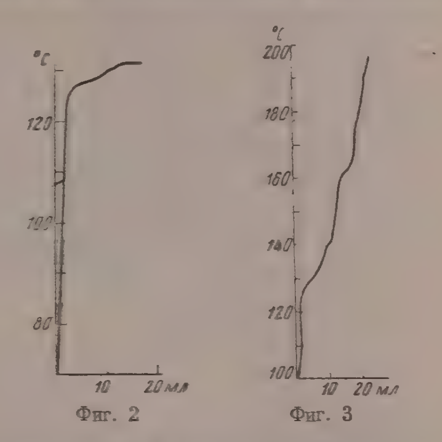
* Это соответствует примерно 0,1 *М* этилена. При больших количествах этилена разница между относительными активностями становится менее отчетливой.

Присоединение метилдихлорсилана к трифторхлорэтилену. Условия и результаты наиболее типичных опытов представлены в табл. 4.

Как показывают приведенные данные, присоединение в присутствии H_2PtCl_6 дает лучший результат, чем с 10% Pt/SiO_2. Кривая разгонки основного продукта реакции (фиг. 2) показывает также, что он неодно-

Фиг. 2. Кривая разгонки продукта присоединения CH_3SiHCl_2 к $CF_2{=}CF(Cl)$ при 754,3 *мм*

Фиг. 3. Кривая разгонки продуктов теломеризации $CF_2{=}CF(Cl)$ с CH_3SiHCl_2 при атмосферном давлении, перегнанных предварительно под вакуумом (40—180° при 10—1 *мм*)

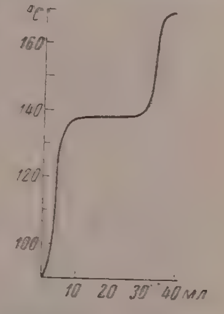


Фиг. 2 Фиг. 3

роден и, по-видимому, состоит из смеси двух изомеров. Побочные высококипящие продукты (кривая разгонки на фиг. 3) представляют собой сложную смесь теломеров, как об этом свидетельствуют данные элементарного анализа отдельных фракций.

Присоединение метилдихлорсилана к тетрафторэтилену. Условия и результаты наиболее типичных опытов представлены в табл. 5.

Наилучший выход продукта присоединения к $CF_2{=}CF_2$ достигнут при применении H_2PtCl_6. Однако в случае $CF_2{=}CF_2$ разница между последним катализатором и платиной на носителях не столь существенна, как в двух предыдущих случаях, возможно, из-за наличия у $CF_2{=}CF_2$ ингибитора полимеризации, отравлявшего в какой-то степени катализаторы. На фиг. 4 представлены результаты разгонки продуктов присоединения $CH_3Si(Cl)_2H$ к тетрафторэтилену нескольких опытов, из которых отчетливо видно образование теломера $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$.



Фиг. 4. Кривая разгонки при 747,2 *мм* 70 *г* продуктов теломеризации $CF_2{=}CF_2$ с CH_3SiHCl_2, предварительно перегнанных под вакуумом (30—150° при 8 *мм*)

Присоединение кремнегидридов к олефинам и ацетилену в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Условия и результаты некоторых опытов представлены в табл. 6. Катализатором служил 0,1 *М* раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте.

За снятие спектров кремнегидридов выражаем благодарность Н. С. Андрееву.

ВЫВОДЫ

1. При «конкурирующем» присоединении гидридсиланов к этилену в присутствии H_2PtCl_6 активность силанов определяется как индуктивным, так и стерическим эффектом силильных групп, причем в отличие

от присоединения в присутствии платины на носителях при присоединении с H_2PtCl_6 роль стерического фактора особенно заметна.

2. Отмечено дезактивирующее влияние заместителей на способность двойной связи непредельного соединения присоединять кремнегидриды в присутствии H_2PtCl_6 и Pt на носителях, что, очевидно, также связано со стерическим и индуктивным влиянием этих заместителей.

3. Имеющиеся в настоящее время факты в отношении реакции присоединения кремнегидридов к ненасыщенным соединениям в присутствии как H_2PtCl_6, так и Pt на носителях лучше согласуются с допущением специфического радикального, чем ионного механизма реакции. Специфичность этого процесса связана с ролью поверхности катализатора или сил комплексообразования.

4. На основе реакции присоединения кремнегидридов к ненасыщенным соединениям в присутствии H_2PtCl_6 и Pt на носителях разработан удобный и высокопроизводительный метод синтеза ряда практически важных кременеорганических соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР **106**, 76 (1956).
2. А. Д. Петров, Х. М. Миначев, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Докл. АН СССР **112**, 273 (1957).
3. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1206.
4. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и Г. В. Одабашян, Докл. АН СССР **121**, 307 (1958).
5. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян и С. И. Крохмалев, Докл. АН СССР **124**, 838 (1959).
6. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 629.
7. J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. **28**, 733 (1958).
8. J. Hine, R. G. Ghirardelli, J. Organ. Chem. **23**, 1550 (1958).
9. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 247.
10. А. Д. Петров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, В. А. Пономаренко, А. С. Тарасова, В. В. Вавилов, Н. А. Задорожный и Г. С. Попелева, Хим. наука и пром-сть **3**, 679 (1958).
11. J. L. Speier, J. A. Webster, L. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 974 (1957).
12. L. Goodman, R. M. Silverstein, A. Benitez, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3073 (1957).
13. R. A. Benkeser, R. A. Hickner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5298 (1958).
14. P. Tarrant, L. W. Dyekes, R. Dunmire, G. B. Butller, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6536 (1957).
15. В. В. Воеводский, Хим. наука и пром-сть **2**, 160 (1957).
16. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн и Н. Н. Семенов, Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, М., 1955, стр. 423.
17. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», М., 1955, стр. 548. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахарова и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **108**, 253 (1956).
18. А. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, М., 1945, стр. 75.
19. J. S. Anderson, J. Chem. Soc. **1934**, 971.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. Г. КИСЕЛЕВ

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 4. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА КИСЛОРОДОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

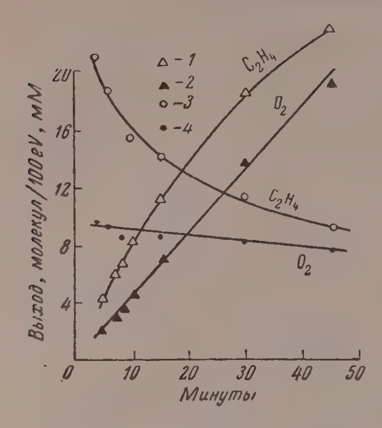
Изучение радиационно-химического окисления кислородом непредельных углеводородов представляет значительный интерес. Возможность проведения радиолиза при любых температурах, в частности при комнатной и более низких, позволяет выделять из продуктов окисления малоустойчивые промежуточные соединения, что, как правило, невозможно при изучении процессов термического окисления. Несмотря на большую разницу в условиях, результаты, полученные при радиационно-химическом окислении низших олефинов, могут, по-видимому, в какой-то степени пролить свет и на механизм термического окисления, который до настоящего времени остается неясным.

Окислению низших олефинов под действием излучений посвящено очень мало работ. Имеется лишь 3 сообщения о радиолизе воды, содержащей растворенную смесь этилена и кислорода. Хенлей с сотрудниками [1, 2] установили, что при этом образуются этанол, кислота, перекись водорода, органическая перекись и альдегиды, причем ацетальдегид, по данным авторов, получался с выходом 60 молекул/100 eV. Однако в работе Клея, Джонсона и Вайсса [3] утверждается, что уксусный альдегид образуется со значительно меньшими выходами и что единственными продуктами реакции являются формальдегид, ацетальдегид, гликолевый альдегид и перекиси.

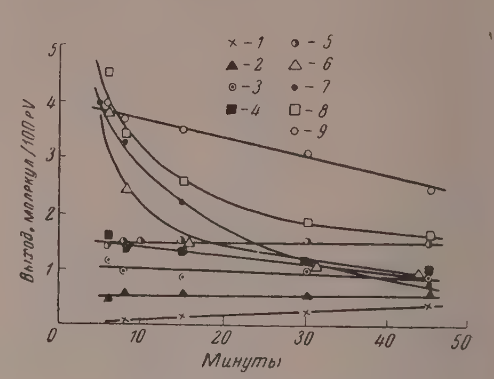
Нами изучалось окисление этилена кислородом в газовой фазе под влиянием потока быстрых электронов. Исследовалось влияние времени облучения, соотношения исходных газов, температуры и материала реакционного сосуда. Был установлен качественный состав продуктов реакции и проведен количественный анализ как жидких, так и газообразных продуктов окисления, что позволило свести баланс по углероду и кислороду между исходными газами и продуктами реакции.

Опыты по изучению влияния суммарной дозы на процесс окисления проводились на смесях этилен — кислород с соотношением 1 : 1 в алюминиевой камере при комнатной температуре и начальном давлении, равном атмосферному. Изменение времени облучения производилось в пределах от 5 до 45 мин. (дозы $0{,}2 \cdot 10^{23}$—$1{,}7 \cdot 10^{23}$ eV соответственно).

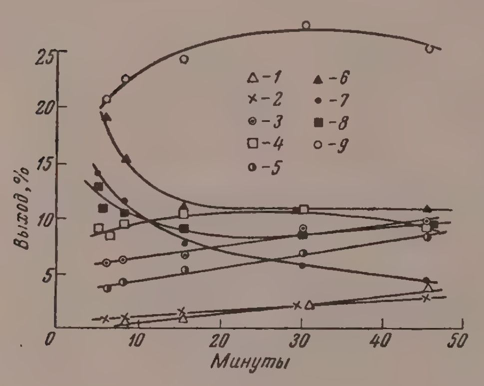
Результаты опытов, приведенные на фиг. 1—4, показывают, что в исследованном интервале доз этилен реагирует с большей скоростью, чем кислород, причем эта разница значительно возрастает при сокращении суммарной дозы. Это явление объясняется увеличением выхода ацетилена и окиси углерода в начальном периоде реакции и на первый взгляд кажется неожиданным, так как окись углерода в процессах окисления считается вторичным продуктом и выход ее должен понижаться при уменьшении экспозиции. В данном случае увеличение выхода окиси



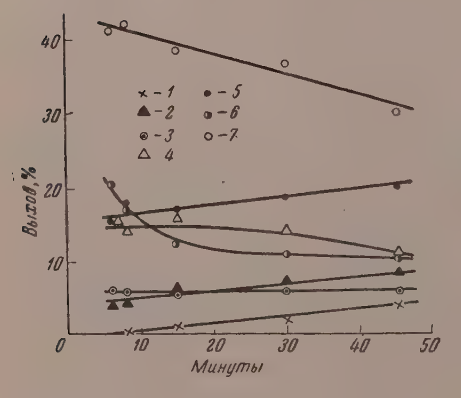
Фиг. 1. Зависимость распада и радиационно-химических выходов этилена и кислорода от времени облучения:
1, 2 — распад, *3, 4* — выход на 100eV



Фиг. 2. Зависимость радиационно-химических выходов продуктов окисления от времени облучения:
1 — CH_3COOH; *2* — CO_2; *3* — CH_3CHO; *4* — ROOR; *5* — HCOOH; *6* — C_2H_2; *7* — H_2; *8* — CO; *9* — $HOCH_2CHO$



Фиг. 3. Зависимость выходов продуктов окисления на прореагировавший этилен (по углероду) от времени облучения
1 — CH_3COOH; *2* — CO_2; *3* — CH_3CHO; *4* — ROOR; *5* — HCOOH; *6* — C_2H_2; *7* — H; *8* — CO; *9* — $HOCH_2CHO$



Фиг. 4. Зависимость выходов продуктов окисления на прореагировавший кислород от времени облучения:
1 — CH_3COOH; *2* — CO_2; *3* — CH_3CHO; *4* — ROOR; *5* — HCOOH; *6* — CO; *7* — $HOCH_2CHO$

углерода и ацетилена при малых дозах можно объяснить каталитическим влиянием стенок камеры: в начальный период облучения на стенках камеры, покрытых окисью алюминия, происходит дегидрирование активных молекул и первичных перекисных продуктов, в результате чего

реакция сдвигается в сторону образования ацетилена, окиси углерода и водорода с увеличением расхода этилена; однако через некоторое время стенки камеры покрываются слоем жидких продуктов окисления, и каталитический эффект стенок в значительной мере исчезает. Это соображение было подтверждено следующим экспериментом: исходная смесь облучалась в течение 4 мин., после чего был отобран газ для анализа, в камеру добавлена смесь до атмосферного давления и облучена дополнительно в течение 20 мин.; затем газ из камеры был полностью удален и камера наполнена свежей исходной смесью, которая была подвергнута 4-минутному облучению. Газовый анализ показал, что во втором 4-минутном опыте образовалось меньше ацетилена и значительно меньше окиси углерода, чем в первом опыте.

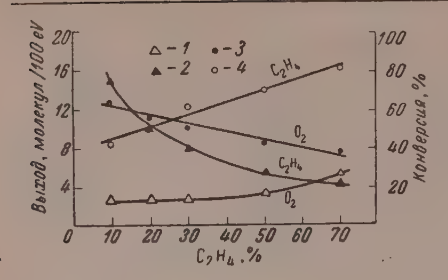
Из приведенных данных видно, что главными продуктами окисления являются гликолевый альдегид, муравьиная кислота, окись углерода, ацетилен и органические перекиси (перекись водорода образуется с незначительным выходом)*. Формальдегид образуется с выходом 0,15 молекул/100 eV. По истечении приблизительно 15-минутного периода реакции не наблюдается резкого изменения зависимости выходов продуктов окисления от суммарной дозы.

Исследование зависимости процесса окисления от соотношения исходных газов проводилось в той же камере при комнатной температуре, начальном давлении, равном атмосферному, и экспозиции 15 мин. (доза $0{,}55 \cdot 10^{23}$ eV). Из приведенных на фиг. 5—8 данных видно, что скорости реакции этилена и кислорода сильно зависят от соотношения газов в исходной смеси, причем эта зависимость для этилена выражена сильнее. Результаты опытов показывают, что уменьшение содержания этилена в исходной смеси приводит к почти полному окислению взятого этилена и, наоборот, увеличение содержания этилена повышает конверсию кислорода, однако для радиационно-химических выходов наблюдается обратная зависимость. Необходимо отметить, что при уменьшении концентрации кислорода в исходной смеси все большую роль начинают играть процессы, не связанные прямо с окислением этилена. Так, при содержании 70% этилена в исходной смеси в кислородсодержащих продуктах реакции находится лишь 45% углерода, вступившего в реакцию, в то время как при радиолизе смеси, содержащей 20% этилена, кислородные продукты окисления содержат 84% прореагировавшего углерода. При содержании в исходной смеси 10% этилена не образуются ацетилен и бутилен.

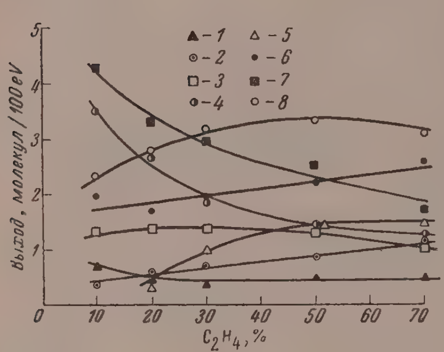
Приведенные данные показывают, что при малых концентрациях этилена главными продуктами реакции являются муравьиная кислота и окись углерода, т. е. продукты более глубокого окисления этилена. Следует отметить, что энергетический выход перекисей так же мало зависит от соотношения исходных компонентов, как и от дозы. Формальдегид образуется с выходом 0,15—0,3 молекул/100 eV.

Для выяснения влияния материала камеры на окисление этилена под действием быстрых электронов были поставлены опыты в камерах из стекла, стали и латуни. Результаты опытов представлены в табл. 1. Из этих данных видно, что окисление этилена (при соотношении 1 : 1) идет приблизительно одинаково в стеклянной, стальной и алюминиевой камерах при комнатной температуре и экспозиции 15 мин. (доза $0{,}55 \cdot 10^{23}$ eV). В латунной камере наблюдается резкое снижение выхода перекисей и гликолевого альдегида и увеличение выхода высших кислот, углекислоты, формальдегида и бутилена. То обстоятельство, что расход этилена и кислорода примерно одинаков во всех камерах, говорит о том, что латунь каталитически действует на пер-

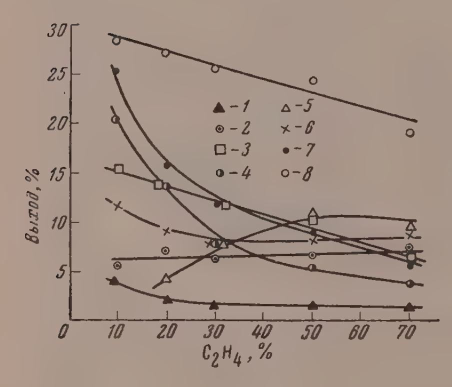
* На всех графиках и таблицах ROOR обозначает сумму перекисей.



Фиг. 5. Зависимость конверсии и радиационно-химических выходов этилена и кислорода от состава исходной смеси: *1,2* — конверсия; *3,4* — выход на 100 eV

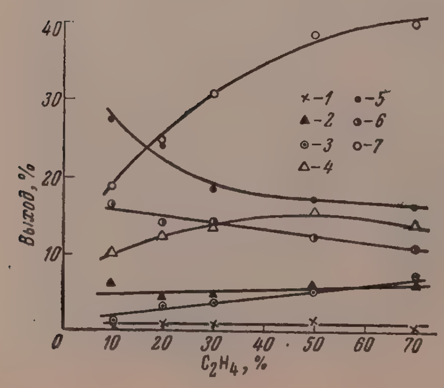


Фиг. 6. Зависимость радиационно-химических выходов продуктов окисления от состава исходной смеси: *1* — CO_2; *2* — CH_3CHO; *3* — ROOR; *4* — HCOOH; *5* — C_2H_2; *6* — H_2; *7* — CO; *8* — $HOCH_2CHO$



Фиг. 7. Зависимость выходов продуктов окисления на прореагировавший этилен (по углероду) от состава исходной смеси:

1 — CO_2; *2* — CH_3CHO; *3* — ROOR; *4* — HCOOH; *5* — C_2H_2; *6* — H_2; *7* — CO; *8* — $HOCH_2CHO$



Фиг. 8. Зависимость выходов продуктов окисления на прореагировавший кислород от состава исходной смеси: *1* — CH_3COOH; *2* — CO_2; *3* — CH_3CHO; *4* — ROOR; *5* — HCOOH; *6* — CO; *7* — $HOCH_2CHO$

Таблица 1

Зависимость окисления этилена от материала реакционной камеры

Материал	Алюминий			Сталь			Стекло			Латунь		
	C	O	G	C	O	G	C	O	G	C	O	G
C_2H_4	27,5		14,0	29,1		14,6	30,5		14,1	29,8		14,0
O_2		17,5	8,9		18,7	9,4		17,0	9,6		19,5	10,3
$HOCH_2CHO$	24,6	38,0	3,45	21,5	33,4	3,2	22,5	36,5	3,5	8,4	11,6	1,2
CH_3CHO	6,7	5,3	0,9	9,1	7,1	1,4	6,6	5,7	1,2	4,8	3,3	0,7
CH_2O	0,5	0,8	0,15	0,8	1,3	0,25	0,7	1,2	0,3	1,5	2,0	0,4
$HCOOH$	5,5	17,5	1,55	8,0	23,8	2,5	6,5	21,3	2,0	8,0	22,0	2,25
Перекиси	10,1	16,0	1,40	13,6	21,1	2,0	11,0	19,1	1,75	2,0	2,7	0,25
CO	9,2	12,8	2,6	7,2	11,1	2,0	9,3	15,1	2,8	9,6	12,2	2,6
CO_2	2,0	6,5	0,6	1,6	5,1	0,5	1,8	6,2	0,7	3,4	9,3	1,0
C_2H_2	11,0		1,55	14,1		2,0	13,9		2,0	12,9		1,80
C_4H_8	2,3		0,2	3,4		0,3	6,8		0,5	12,3		0,9
H_2	7,9		2,2	8,1		2,3	7,3		2,2	7,0		2,0
CH_3COOH	1,3	2,0	0,2	0	0	0	0	0	0	6,7	9,2	0,95

Примечание: C — выход по углероду; O — выход по кислороду; G — выход на 100 eV.

вичные продукты окисления, изменяя направление вторичных реакций. При этом, очевидно, образуются и продукты, не найденные в алюминиевой камере, так как в продуктах окисления находится менее 75% вступившего в реакцию кислорода, тогда как в остальных опытах баланс по кислороду близок к 100%.

Таблица 2

Зависимость радиационно-химических выходов от температуры
(алюминиевая камера)

Температура в °C	CH_2OH–CHO	CH_3CHO	CH_2O	$HCOOH$	ROOR	CO	CO_2	C_2H_2	H_2
—40	3,75	0,9	0,3	1,55	2,4	2,5	0,3	1,75	2,4
0	3,40	0,9	0,35	1,55	2,05	2,35	0,3	1,60	2,4
20	3,45	0,9	0,15	1,55	1,40	2,6	0,6	1,55	2,2
80	3,45	1,0	0,25	2,0	1,15	3,5	1,1	2,0	1,2

Таблица 3

Зависимость радиационно-химических выходов от температуры
(стеклянная камера)

Температура в °C	CH_2OH–CHO	CH_3CHO	CH_2O	$HCOOH$	ROOR	CO	CO_2	C_2H_2	H_2
—40	2,95	0,8	0,35	1,95	2,40	2,9	0,35	1,6	2,0
0	3,30	0,9	0,25	1,95	1,95	2,5	0,3	1,6	2,0
20	3,50	1,2	0,30	2,0	1,75	2,8	0,7	2,0	2,2

Влияние температуры на процесс окисления этилена изучалось на смесях 1 : 1 в алюминиевой камере в интервале температур —40 ÷ +80° и в стеклянной камере в интервале —40 ÷ +20° при 15-минутной экспозиции. Результаты этих опытов приведены в табл. 2 и 3.

Рассмотрение табл. 2 и 3 показывает, что при изменении температуры от —40 до +20° выходы основных продуктов в алюминиевой камере почти не меняются, за исключением перекисей, выход которых

заметно увеличивается при понижении температуры. В стеклянной камере зависимость выходов от температуры проявляется заметнее, но и в этом случае не наблюдается значительных изменений выходов основных продуктов. Увеличение выхода перекисей объясняется, по-видимому, их стабилизацией при низких температурах, а также более быстрым выведением из сферы реакции. При 80° происходит заметное увеличение выхода муравьиной кислоты, окиси углерода, ацетилена и углекислоты, наряду со снижением выхода перекисей и водорода, что вызвано, по-видимому, медленным осаждением продуктов реакции на стенки камеры, приводящим к отмеченному выше каталитическому эффекту, а также возрастанием роли вторичных реакций. В общем же приведенные данные свидетельствуют о слабой температурной зависимости реакции окисления этилена под влиянием быстрых электронов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Совокупность приведенных фактов позволяет сделать некоторые выводы о механизме радиолитического окисления этилена. Совершенно очевидно, что окисление этилена идет главным образом через образование и дальнейшие превращения перекисных органических соединений. Этот вывод следует из того, что выход и концентрация перекисей в реакционной камере во время опыта мало зависят от суммарной дозы и состава исходной смеси, и подтверждается увеличением выхода перекисей при понижении температуры реакционной среды. Нам представляется несомненным, что в результате первичного акта возбуждения и ионизации молекулы этилена образуется молекулярная перекись, имеющая строение

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ O & - & O \end{array}$$

. Образование такой перекиси лучше всего подтверждается образованием гликолевого альдегида, что может происходить при изомеризации указанной перекиси. На возможность образования циклических перекисей при окислении двойной связи указывали различные авторы [4, 5]. По мнению Медведева [6], при окислении этилена наиболее вероятным является образование этиленперекиси состава $C_2H_4O_2$; это предположение поддерживается и другими исследователями [7]. Указанная циклическая перекись этилена может, по-видимому, существовать в форме бирадикала

$$\begin{array}{ccc} OH & & OH \\ | & & | \\ -CH & - & CH- \end{array}$$

[8] и, присоединяя молекулу кислорода, окисляться до перекиси, имеющей строение диоксиэтиленперекиси

$$\begin{array}{ccc} O & - & O \\ | & & | \\ CH & - & CH \\ | & & | \\ OH & & OH \end{array}$$

или изомерной ей перекиси

$$\begin{array}{ccccc} & O & - & O & \\ CH_2 & & & & CH_2, \\ & O & - & O & \end{array}$$

являющейся димером метиленперекиси. Как известно, алкилиденперекиси легко превращаются в изомерные кислоты [9], и муравьиная кислота в наших опытах образуется, вероятно, именно этим путем. Опыты показывают, что содержание муравьиной кислоты в продуктах реакции увеличивается после щелочного разложения перекисей; следовательно можно предположить, что в продуктах окисления содержится одна из указанных перекисей. Образования муравьиной кислоты из диоксиметилперекиси [10] в данном случае не происходит, так как диоксиметилперекись в наших опытах не обнаружена. Очевидно, что муравьиная кислота не образуется также путем окисления формальдегида, так как трудно допустить, что окисление формальдегида идет почти количественно, в то время как уксусный и гликолевый альдегиды практически не окисляются в тех же условиях. Уксусный альдегид, по-видимому, образуется при реакции перекиси $C_2H_4O_2$ с этиленом, причем образуются два радикала $-CH_2-CH_2-O$, претерпевающие изомеризацию

Таким образом Ленер [10] объясняет образование окиси этилена при термическом окислении этилена. Формальдегид образуется, очевидно, при разрыве молекулы этиленперекиси. Эту реакцию следует считать побочной, так как формальдегид во всех опытах образуется с малым выходом.

Наибольшее затруднение в объяснении механизма реакции вызывает образование больших количеств окиси углерода при радиолитическом окислении этилена. Независимость выхода окиси углерода от температуры, а также значительное увеличение выхода ее в начальном периоде реакции заставляют предполагать, что окись углерода образуется главным образом не из муравьиной кислоты, как принято считать, а путем полного окисления молекулы этилена, но механизм этого процесса неясен.

Следует отметить довольно высокий выход ацетилена в наших опытах. Этот выход почти равен выходу ацетилена при исследованном нами радиолизе чистого этилена [11], считая на углерод, и обнаруживает аналогичную зависимость от суммарной дозы. Таким образом, дегидрирование этилена как в случае радиолиза чистого этилена, так и в случае смесей его с кислородом, при не слишком больших концентрациях последнего, идет независимо от остальных процессов. Радиационно-химический выход окисления этилена, как видно из приведенных данных, зависит от суммарной дозы и соотношения исходных компонентов и для 15-минутного опыта при составе исходной смеси 1:1 равен 14 молекулам этилена на 100 eV поглощенной энергии, что, в сочетании со слабой температурной зависимостью, позволяет считать радиолитическое окисление этилена нецепным процессом. Таким образом, предлагаемый механизм окисления этилена сводится в основном к образованию этиленперекиси и ее дальнейшим превращениям путем изомеризации и реакций с кислородом и этиленом, что приводит к основным конечным продуктам окисления по схеме

$$C_2H_4 \rightsquigarrow C_2H_4^+$$

$$C_2H_4^+ \xrightarrow{O_2} C_2H_4O_2$$

$$C_2H_4O_2 \longrightarrow HOCH_2CHO$$

$$C_2H_4O_2 \xrightarrow{O_2} 2HCOOH$$

$$C_2H_4O_2 \xrightarrow{C_2H_4} 2CH_3CHO$$

$$C_2H_4^+ + O_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

$$C_2H_4^+ + 2O_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2O$$

Изложенный материал показывает, что по составу и выходам продуктов радиолитическое окисление этилена существенно отличается от термического окисления, однако последнее должно, по-видимому, идти также через стадию образования первичных перекисных соединений, как принимается рядом исследователей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облучение проводилось в камерах из алюминия, стекла, стали и латуни емкотью 2 *л* при напряжении ускоряющего поля 115 kV и силе тока 0,1 mA. После окончания опыта камера охлаждалась ледяной водой (при комнатной температуре возможна потеря до 10% получающихся продуктов в виде паров). Из охлажденной камеры в эвакуированную пипетку отбирался газ для анализа; продукты со стенок камеры смывались водой 4 раза по 25—30 *мл*. Полученный таким образом раствор употреблялся для анализов.

Жидкие продукты реакции представляют собой светло-желтое, довольно подвижное масло, почти полностью растворимое в воде и обладающее резким запахом, свойственным перекисям. Для анализа использовались только водные растворы.

Карбонильные соединения. Альдегиды осаждались из раствора в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, из смеси которых экстракцией горячим спиртом было выделено вещество, дававшее красное окрашивание со спиртовой щелочью, свойственное гидразонам, но не соответствовавшее какому-либо индивидуальному гидразону по температуре плавления. Многократная перекристаллизация из спирта не дала положительного результата. Вещество было очищено хроматографированием на окиси алюминия (наносился бензольный раствор вещества, элюирование производилось 4%-ным раствором бутанола в н.гексане) и оказалось 2,4-динитрофенилгидразоном уксусного альдегида с т. пл. 160—162°. Найдено: С 43,18; Н 3,65; N 25,19%; мол. в. 220. $C_8H_8N_4O_4$. Вычислено: С 42,87; Н 3,59; N 25,0%; мол. в. 224.

Из маточного раствора были выделены кристаллы, идентичные основной фракции, но с несколько худшей температурой плавления. Были найдены также следы гидразона неустановленного строения. Остаток после спиртовой экстракции содержал динитрофенилозазоны (синяя окраска со спиртовой щелочью) и подвергался многократной перекристаллизации из пиридина. Основная фракция выделенных кристаллов имела т. пл. 318° (с разложением), что соответствует температуре плавления 2,4-динитрофенилозазона глиоксаля (314—320°, по данным различных авторов). При очистке озазоновой фракции хроматографированием на окиси алюминия (вещество наносилось в бензольном растворе и элюировалось пиридином или этилацетатом) с последующей перекристаллизацией из пиридина был получен озазон с т. пл. 320,5° (с разложением), Элементарный анализ соответствует динитрофенилозазону глиоксаля. Найдено: С 40,50; Н 2,40%. $C_{14}H_{10}N_8O_8$. Вычислено: С 40,20; Н 2,40%.

Однако раствор, содержащий продукты окисления этилена, не дает положительной реакции на глиоксаль, равным образом при обработке раствора перекисью водорода в щелочной среде не образуется щавелевая кислота. Эти факты говорят о том, что при радиолитическом окислении этилена в обычных условиях образуется не глиоксаль, а гликолевый альдегид, так как последний при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином дает только озазон глиоксаля, и в литературе нет сведений о получении динитрофенилгидразона гликолевого альдегида. Гидразон формальдегида не был найден, но раствор продуктов реакции дает положительную реакцию с фенилгидразином и красной кровяной солью, что свидетельствует о присутствии формальдегида в очень малых количествах. Таким образом, карбонильные соединения, получаемые при радиолитическом окислении этилена, почти целиком состоят из гликолевого и уксусного альдегидов (при соотношении этилена и кислорода в исходной смеси 1 : 1).

Кислоты. Анализируемый раствор концентрировался и экстрагировался эфиром. После отгонки эфира было получено небольшое количество темной жидкости, имевшей сильный запах муравьиной кислоты. Присутствие последней было доказано образованием осадка формиата анилина и выделением окиси углерода при нагревании жидкости с концентрированной серной кислотой. При помощи бумажной хроматографии были найдены следы нелетучей кислоты неустановленного строения. Таким образом, разница между общей кислотностью и муравьиной кислотой объясняется присутствием уксусной кислоты.

Перекиси. По реакции с титансерной кислотой было найдено, что перекись водорода образуется с очень небольшим выходом, но в продуктах окисления присутствуют органические перекиси, медленно реа-

гирующие с титансерной кислотой. Эти перекиси сравнительно устойчивы: при хранении анализируемого раствора в течение 8 час. при комнатной температуре содержание перекисей почти не меняется, при кипячении раствора в течение 30 мин. разрушается лишь половина перекисей. Однако при нагревании нейтрализованного раствора, содержащего 0,05—0,1% NaOH, в течение 4 мин. при 70—80° перекиси полностью исчезают, при этом щелочность раствора уменьшается на величину, почти равную содержанию перекисей, т. е. происходит изомеризация или распад перекисей с образованием карбоновых кислот. При комнатной температуре процесс проходит на 75% за 1 час. Установлено, что образующиеся при щелочном разрушении перекисей кислоты состоят из уксусной (основная масса) и муравьиной кислот, нелетучие кислоты и CO_2 не найдены. С другой стороны, определение количества перекисей йодным методом показывает, что в зависимости от условий проведения окисления образующиеся перекиси по-разному реагируют с нейтральным раствором йодистого калия. Таким образом, можно считать, что в продуктах реакции содержатся по крайней мере 2 типа органических перекисей, не относящихся к обычным гидроперекисям или диалкилперекисям. Окись этилена в продуктах реакции найдена не была.

Методика количественного анализа. Сумма кислот определялась титрованием 0,1*N* раствором NaOH аликвотной части раствора. Сумма перекисей определялась йодным методом. Сумма альдегидов определялась окислением их избытком перекиси водорода в щелочной среде в соответствующие кислоты [12]. В растворе, взятом для определения, перекиси предварительно разрушались добавлением 0,1*N* NaOH (3—5 *мл* на 10 *мл* нейтрального раствора) и нагреванием раствора при 75—80° в течение 4 мин. с последующей нейтрализацией. Для определения муравьиной кислоты аликвотная часть раствора обрабатывалась раствором ацетата ртути (II) при кипении раствора, и выделяющийся углекислый газ определялся в специальном поглотителе [13]. Предварительно было установлено, что формальдегид почти не увеличивает ошибку определения. Уксусный альдегид определялся отгонкой в слабом токе воздуха из кипящего раствора в течение 20 мин. в том же приборе, который применялся для анализа муравьиной кислоты. Пары альдегида поглощались в растворе гидроксиламина. Этим способом определяется 97—98% теоретического количества альдегида. Формальдегид определялся колориметрически по образованию красного красителя при обработке раствора фенилгидразином и красной кровяной солью в присутствии концентрированной соляной кислоты [14]. Гликолевый альдегид определялся по разности между суммой альдегидов и суммой формальдегида и ацетальдегида. Удовлетворительная сходимость балансов показывает, что этот способ дает приемлемые результаты. Газовые смеси анализировались на хроматермографе № 4 и на аппарате ВТИ-2.

Выражаем благодарность В. С. Богданову за помощь в проведении данного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано окисление этилена кислородом под влиянием быстрых электронов. Выяснено влияние на процесс окисления суммарной дозы излучения, температуры, материала реакционного сосуда и соотношения исходных газов.

2. При радиолитическом окислении этилен превращается главным образом в гликолевый альдегид, муравьиную кислоту, органические перекиси, окись углерода и ацетилен. Реакция мало зависит от температуры. Окисление этилена идет примерно одинаково в стекле, алюминии и стали, в латунной камере характер реакции заметно изменяется.

3. Установлено каталитическое влияние стенок реакционной камеры на процесс окисления этилена в начальной стадии реакции.

4. Независимость реакции от температуры и сравнительно небольшой энергетический выход позволяют считать реакцию радиолитического окисления этилена нецепным процессом.

5 Предложен механизм реакции, основанный на образовании и дальнейших превращениях перекиси этилена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Henley, W. P. Schiffries, N. F. Barr, Ass. Inst. Chem. Eng., **2**, 211 (1956).
2. E. J. Henley, J. P. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3167 (1955).
3. P. G. Clay, G. R. A. Johnson, J. Weiss, J. Chem. Soc. **1958**, 2175.
4. A. Egerton, F. L. Smith, A. R. Ubbelohde, Philos. Trans. **234**, 438 (1935).
5. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Докл. АН СССР **58**, 1969 (1947).
6. С. С. Медведев, Acta Phys.-chim. URSS **9**, 395 (1938).
7. R. Schwartz, M. Ruhnke, Ber. **76B**, 957 (1943).
8. С. А. Балезин, Уч. зап. МГПИ им. Ленина, М., 1946, стр. 39.
9. Перекись водорода и перекисные соединения, ГХИ, М.— Л., 1951.
10. S. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3737, 3752 (1931).
11. Б. М. Михайлов, В. Г. Киселев и В. С. Богданов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 545.
12. C. L. Lindeken, J. O. Clayton, D. A. Skoog, Industr. and Engng. Chem. **16**, 734 (1944).
13. J. D. Reid, H. D. Weihe, Industr. and Engng. Chem. **10**, 271 (1938).
14. F. Laska, Chem. Listy **33**, 375 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ и Л. И. ВЕРЕЩАГИН

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 4. О КОНДЕНСАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ С АММИАКОМ

Третичные винилэтинилкарбинолы, как было нами показано на ряде примеров [1], вступают в каталитическое взаимодействие с аммиаком с образованием пиридиновых оснований. Для определения границ применимости этой реакции в настоящей работе мы изучили каталитическую конденсацию аммиака с двумя вторичными винилацетиленовыми спиртами — метилвинилэтинилкарбинолом и этилвинилэтинилкарбинолом. При этом оказалось, что на катализаторах $CdHPO_4/CaHPO_4$ (20 : 80) и CdO/Al_2O_3 (30 : 70) при температурах 285—470° эти карбинолы вступают во взаимодействие с аммиаком, причем образуются пиридиновые основания. Так, из метилвинилэтинилкарбинола и аммиака с общим выходом 17,3% образуется смесь 2- и 4-пиколинов и 2,4-лутидина, а из этилвинилэтинилкарбинола главным из выделенных пиридиновых оснований является 2-этил-3,5-диметилпиридин. В нейтральной части катализата обнаружен пропионитрил, образование которого можно объяснить только наличием в реакционной смеси пропионового альдегида; образование альдегидов и нитрилов из них объясняется разложением исходных карбинолов при высокой температуре [2].

В связи с этим мы провели каталитический синтез указанных выше пиридиновых оснований как из смеси альдегида с винилацетиленом и аммиаком, так и из альдегидов с аммиаком. В обоих случаях, кроме соответствующих нитрилов, получаются те же пиридиновые основания, но с более высоким выходом, чем из карбинолов. Выходы пиридиновых оснований, полученных из альдегидов и аммиака в присутствии винилацетилена, не отличаются от выходов, полученных в отсутствие винилацетилена, из чего можно заключить, что в данном случае винилацетилен в реакции не участвует, а пиридиновые основания образуются по реакции Чичибабина

$$CH_3-CHOH-C\equiv C-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3CHO + CH\equiv C-CH=CH_2$$

$CH_3CHO \xrightarrow{NH_3}$ (пиридин с CH_3 у атома N) + (пиридин с CH_3 в положении 4) + (пиридин с CH_3 в положениях 2 и 4)

$$CH_3CHO \xrightarrow{NH_3} CH_3CN$$

$$C_2H_5-CHOH-C\equiv C-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO + CH\equiv C-CH=CH_2$$

$C_2H_5CHO \xrightarrow{NH_3}$ (пиридин с заместителями CH_3, CH_3, C_2H_5; N) $C_2H_5CHO \xrightarrow{NH_3} C_2H_5CN$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контактирование вторичных винилацетиленовых карбинолов проводилось так же, как и третичных карбинолов, пропусканием их одновременно с аммиаком над 40 *мл* катализатора при температуре 390—400° и объемной скорости 1,0—1,2 час$^{-1}$. Основания выделялись обработкой катализата соляной кислотой с последующей нейтрализацией. Пиридиновые основания, накопленные в определенных условиях, перегонялись на колонке в 25 теоретических тарелок. Методика приготовления катализаторов приведена в предыдущей работе [1]. Винилацетиленовые карбинолы получены по методу Иоцича из винилацетилена и альдегидов. Метилвинилэтинилкарбинол — т. кип. 64° (18 *мм*); n_D^{15} 1,4870. Этилвинилэтинилкарбинол — т. кип. 65—70° (9 *мм*); n_D^{15} 1,4845. Винилацетилен получен разложением диметилвинилэтинилкарбинола едким кали при 100°.

Контактирование метилвинилэтинилкарбинола с аммиаком проводилось на катализаторе $CdHPO_4/CaHPO_4$ при 390°, объемной скорости карбинола 1,0 час$^{-1}$ и молярном отношении карбинола к аммиаку 1 : 3. В этих условиях из 14,2 *г* карбинола получено 2,3 *г* оснований. Накопленные так 38,4 *г* оснований разогнаны на колонке, отобраны фракции: I с т. кип. 127,5—128,5° (730 *мм*); 13,7 *г*; n_D^{17} 1,5019 (пикрат — т. пл. 169°; хлорплатинат — т. пл. 193,5—194°; хлормеркурат — т. пл. 153°), представляет α-пиколин. Фракция II с т. кип. 143—144° (730 *мм*); 4,8 *г*; n_D^{17} 1,5050 (пикрат — т. пл. 166—166,5°; хлорплатинат — т. пл. 240—243°; хлормеркурат — т. пл. 128°; йодметилат — т. пл. 226°), представляет γ-пиколин. Фракция III с т. кип. 157—159° (730 *мм*); 1,6 *г*; n_D^{20} 1,5033 (пикрат — т. пл. 181°; хлорплатинат — т. пл. 210—212°), представляет 2,4-лутидин. Константы полученных пиридиновых оснований совпадают с литературными [3].

При взаимодействии в тех же условиях аммиака и 21 *г* паральдегида, подаваемого со скоростью 1,4 час$^{-1}$, получено 20 *г* катализата, из которого выделено 7,0 *г* оснований. При разгонке 35 *г* оснований, полученных в этих условиях, выделены следующие основные фракции: фр. I с т. кип. 125—135°; 14,6 *г*; пикрат — т. пл. 167—169°. Фр. II с т. кип. 140—150°; 5,3 *г*; пикрат — т. пл. 166—167°. Фр. III с т. кип. 155—165°: 0,9 *г*; пикрат — т. пл. 181°. Фракции I, II и III представляют собой соответственно α- и γ-пиколины и 2,4-лутидин. Пикраты этих соединений не дают депрессии температуры плавления с пикратами тех же пиридиновых оснований, полученных из метилвинилэтинилкарбинола. Из нейтральной части катализата отогнано 1,6 *г* ацетонитрила с т. кип. 80—85°; n_D^{20} 1,3445.

При контактировании 20 *г* паральдегида и 8 *г* винилацетилена с аммиаком в тех же условиях, что и паральдегида с аммиаком, получено 7,3 *г* оснований, из которых фракционированием выделен 2,9 *г* фракции с т. кип. 125—135°; пикрат — т. пл. 167—169° (α-пиколин); 1,3 *г* фракции с т. кип. 140—150°; пикрат — т. пл. 166—167° (γ-пиколин) и 0,200 *г* фракции с т. кип. 155—165°; пикрат — т. пл. 181° (2,4-лутидин). Пикраты полученных пиридиновых оснований не дали депрессии температуры плавления с аутентичными образцами. Из нейтральной части катализата перегонкой выделено 1,5 *г* ацетонитрила.

Контактирование этилвинилэтинилкарбинола с аммиаком проводилось на катализаторе $CdHPO_4/CaHPO_4$ при температуре 400°, объемной скорости карбинола 1,2 час$^{-1}$ и молярном отношении карбинола к аммиаку 1 : 3. При этом из 11 *г* этилвинилэтинилкарбинола получено 2,5 *г* оснований. Из 25,5 *г* этих оснований разгонкой на колонке выделено 32% основной фракции с т. кип. 190—195° (725 *мм*) (пикрат — т. пл. 151—152°), которая представляет 2-этил-3,5-диметилпиридин. По литературным данным [3]: т. кип. 198° (764 *мм*); пикрат т. пл. 152°. Из

нейтральной части катализата выделено 0,8 *г* пропионитрила с т. кип. 94—100°; n_D^{20} 1,3683. При контактировании пропионового альдегида (т. кип. 48°; n_D^{20} 1,3640) с аммиаком, в тех же условиях, из 28 *г* альдегида получено 8,1 *г* оснований, фракционированием последних выделено 62,0% фракции с т. кип. 190—195° (725 *мм*) (пикрат — т. пл. 151—152°), представляющей 2-этил-3,5-диметилпиридин. Пикрат не дает депрессии температуры плавления с пикратом 2-этил-3,5-диметилпиридина, полученного из этилвинилэтинилкарбинола. Из нейтральных продуктов реакции выделено 1,4 *г* пропионитрила с т. кип. 94—100°; n_D^{20} 1,3684.

Смесь 13 *г* пропионового альдегида и 4 *г* винилацетилена была пропущена над катализатором $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ со скоростью 1,4 $час^{-1}$. Аммиак подавался со скоростью 30 *л/час*. Получено 3,4 *г* оснований. При разгонке последних выделено 60,7% 2-этил-3,5-диметилпиридина с т. кип. 190—198° (735 *мм*) (пикрат — т. пл. 152°). Смешанная проба с пикратами аутентичных образцов не дала депрессии температуры плавления. Из нейтральных продуктов реакции выделено 0,6 *г* пропионитрила.

ВЫВОДЫ

Вторичные винилацетиленовые карбинолы при конденсации с аммиаком над кадмиевыми катализаторами при 400° разлагаются на альдегиды и винилацетилен. Образовавшийся в процессе реакции ацетальдегид реагирует, по Чичибабину, с аммиаком и дает α- и γ-пиколины, а также 2,4-лутидин; пропионовый альдегид дает 2-этил-3,5-диметилпиридин.

Институт химии
Восточно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 715.
2. A. F. Thompson и др., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 186 (1941).
3. M. Ferles, J. Jizba, Chemie pyridinu, Praha, 1957, стр. 80—88.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Л. И. ВЕРЕЩАГИН и И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 5. КОНДЕНСАЦИЯ КЕТОНОВ С МЕТИЛВИНИЛКЕТОНОМ И АММИАКОМ

В ряде наших предыдущих работ [1—4] изложены результаты исследований по получению пиридиновых оснований конденсацией винилацетиленовых карбинолов с аммиаком в присутствии гидратирующих катализаторов. При этом образуется легко разделимая смесь пиридиновых оснований, главной составной частью которой является 2,6-дизамещенные пиридины:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix} \!\!>\! \underset{OH}{\underset{|}{C}} - C \equiv C - CH = CH_2 \xrightarrow{NH_3} CH_3 - C_5H_3N - R$$

где R — алкил или арил.

Эта схема подтверждена на примерах диметилвинилэтинилкарбинола, метилэтилвинилэтинилкарбинола и метилфенилвинилэтинилкарбинола. При проведении такой же реакции со вторичными винилацетиленовыми карбинолами (метил- и этилвинилэтинилкарбинолом) мы наблюдали отклонения от общей схемы реакции [4]: во-первых, были получены ацето- и пропионитрилы, а, во-вторых, из этилвинилэтинилкарбинола получался 2-этил-3,5-диметилпиридин, образование которого выпадало из общей схемы реакции. Это заставило нас предположить, что винилацетиленовые карбинолы при высокой температуре, необходимой для протекания указанных реакций, разлагаются на исходные карбонильные соединения и винилацетилен, которые в дальнейшем могут реагировать по разным направлениям: а) в случае третичных карбинолов образовавшиеся кетон и винилацетилен реагируют с аммиаком, давая пиридиновые основания; б) в случае вторичных карбинолов получившиеся при их разложении альдегиды дают либо нитрилы, либо пиридиновые основания по реакции Чичибабина.

Это предположение полностью подтвердилось, так как при проведении конденсации винилацетилена с кетонами и аммиаком получились те же продукты, что и из третичных карбинолов, но со значительно более высоким выходом [3, 4]. В тех же условиях кетоны с аммиаком в отсутствие винилацетилена практически пиридиновых оснований не дали. Подтверждением того же предположения является и тот факт, что гидрированный с $LiAlH_4$ до диметилбутадиенилкарбинола диметилвинилэтинилкарбинол в изученных условиях не образует пиридиновых оснований, по-видимому, вследствие невозможности образования ацетона и винилацетилена при его разложении. Следует заметить, что и метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола не дает пиридинов, видимо, по той же причине.

При проведении конденсации уксусного или пропионового альдегида с винилацетиленом и аммиаком получаются те же пиридиновые основания, что и из вторичных карбинолов, но с более высоким выходом, однако вследствие того, что такой же выход тех же пиридинов получен из альдегидов и аммиака в отсутствие винилацетилена, следует предположить, что реакция здесь протекает по схеме Чичибабина, а винилацетилен во взаимодействие не вступает [4].

Известно, что ацетилен на кадмиевых катализаторах гидратируется в ацетальдегид, а в 1958 г. появилось сообщение [5] о гидратации винилацетилена в метилвинилкетон над кадмийкальцийфосфатом, применявшимся нами в качестве одного из катализаторов реакции образования пиридиновых оснований. В связи с этим, определяя роль винилацетилена в синтезе пиридинов, естественно было предположить промежуточную гидратацию его в метилвинилкетон за счет воды, образующейся как при частичном разложении избытка вводимого в реакцию кетона, так и за счет реакции образования пиридиновых оснований.

Для проверки этого предположения в настоящей работе нами был проведен синтез пиридиновых оснований совместной конденсацией ряда метилкетонов с метилвинилкетоном и аммиаком. Эта реакция проводилась нами над катализатором $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) при оптимальных температурах и объемных скоростях, найденных при конденсации этих кетонов с винилацетиленом и аммиаком. Как метилкетоны, так и аммиак брались в избытке и тех же молярных соотношениях, как это имело место при конденсации с винилацетиленом [2, 3]. Было исследовано взаимодействие аммиака и метилвинилкетона с ацетофеноном, *p*-метилацетофеноном, *p*-этилацетофеноном, пинаколином, ацетоном и метилэтилкетоном. При этом получены соответственно: 2-метил-6-фенилпиридин ((I), $R=C_6H_5$), 2-метил-6-(*p*-метилфенил) пиридин ((I), $R=p\text{-}CH_3C_6H_4$), 2-метил-6-(*p*-этилфенил)пиридин ((I), $R=p\text{-}C_2H_5C_6H_4$), 2-метил-6-трет. бутилпиридин ((I), $R=t\text{-}CH_4H_2$), а из ацетона — 2,6-диметилпиридин (II) и 2,4-диметилпиридин (III), из метилэтилкетона — 2-метил-6-этилпиридин (IV) и 2,3,6-триметилпиридин (V). Выходы в этих реакциях мало отличаются от тех, которые были получены при реакции метилкетонов с винилацетиленом и аммиаком:

$$R-CO-CH_3 + CH_3-CO-CH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} CH_3-C_5H_3N-R \quad (I)$$

где

$$R = C_6H_5-,\ p\text{-}CH_3C_6H_4-,\ p\text{-}C_2H_5C_6H_4-,\ t\text{-}C_4H_9-$$

$$CH_3-CO-CH_3 + CH_2-CO-CH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} CH_3-C_5H_3N-CH_3\ (II) + CH_3-C_5H_3N(4\text{-}CH_3)\ (III)$$

$$C_2H_5-CO-CH_3 + CH_3-CO-CH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} CH_3-C_5H_3N-C_2H_5\ (IV) + CH_3-C_5H_2N(CH_3)-CH_3\ (V)$$

Строение полученных соединений подтверждено смешанными пробами плавления пикратов с пикратами аутентичных соединений.

Таким образом, на основании всего вышеприведенного механизм образования соединений ряда пиридина из винилацетиленовых карбино-

лов представляется нам следующим образом: при высокой температуре опыта над катализаторами происходит расщепление винилацетиленовых спиртов на исходный метилкетон и винилацетилен; последний в присутствии гидратирующих катализаторов гидратируется в метилвинилкетон, который реагирует с метилкетоном и аммиаком, и при этом образуются в качестве основного продукта 2-метил-6-R-пиридины

$$(CH_3)(R)C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3)(R)CO + CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3{-}CO{-}CH{=}CH_2$$

$$R{-}CO{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3 + NH_3 \longrightarrow R{-}C_5H_3N{-}CH_3$$

В случае метилэтилкетона, кроме 2-метил-6-этилпиридина, за счет подвижности водорода метиленовой группы с выходом, превышающим выход 2-метил-6-этилпиридина, образуется 2,3,6-триметилпиридин, что также укладывается в общую схему:

$$CH_3{-}CO{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_3{-}C_5H_2N(CH_3)_2$$

Кетоны, в которых отсутствуют подвижные водородные атомы в α-положении к карбонильной группе, не образуют пиридиновых оснований, как это было показано нами на примере бензофенона.

Для последней стадии реакции — образования пиридинового ядра из метилкетонов, метилвинилкетона и аммиака — можно принять механизм, предложенный Вейссом [6], который показал, что замещенные винилкетоны реагируют с ацетофеноном, по Михаэлю, с образованием 1,5-дикетонов [7]; последние с аммиаком дают дигидропиридины, дегидрирующиеся в пиридины, отдавая молекулу водорода избыточному винилкетону. Примерно по той же схеме протекает взаимодействие метилвинилкетона с ацетоуксусным эфиром и аммиаком [8]. С этой точки зрения последняя стадия нашей реакции может выглядеть следующим образом:

$$CH_3{-}CO{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CO{-}R \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}R \xrightarrow{NH_3} CH_3{-}C_5H_3N{-}R$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пиридиновых оснований из метилкетонов, метилвинилкетона и аммиака осуществлялся над 40 *мл* катализатора $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ в кварцевой трубке, помещенной в трубчатую печь. Метилвинилкетон, застабилизованный гидрохиноном, смешивался в определенных отно-

шениях с соответствующими кетонами. Смесь подавалась в реакцию с объемной скоростью 1,4 час$^{-1}$ при температуре 400°. Аммиак подавался со скоростью 30 *л/час*. Способ обработки продуктов реакции и выделения оснований приведен в предыдущих работах.

Метилвинилкетон синтезирован дегидратацией ацетоэтанола бисульфатом калия. Ацетоэтанол получен по методике Вульфсона [9]. Для дегидратации 84 *г* метоксиэтанола и 1 *г* тонкоразмолотого бисульфата калия нагревались на сплаве Вуда до кипения, при этом было отогнано 25 *г* метилвинилкетона. После дополнительной перегонки метилвинилкетон имел т. кип. 82—83°; n_D^{20} 1,4112.

Контактирование ацетона и метилвинилкетона с аммиаком. Смесь 13,5 *г* (0,24 *М*) ацетона и 5,6 *г* (0,08 *М*) метилвинилкетона пропускалась над катализатором. Получено 21 *г* катализата, из которого выделено 4,8 *г* оснований. В подобных условиях было накоплено 38 *г* оснований, которые были разогнаны на колонке в 25 теоретических тарелок, при этом отобраны следующие фракции: Фр. I, т. кип. до 134° (735 *мм*); 2,5 *г*; фр. II, т. кип. 140—146° (735 *мм*); 17,6 *г*; пикрат, т. пл. 161—163°; фр. III, т. кип. 146—150°; 3,0 *г*; фр. IV, т. кип. 150—160° (735 *мм*); 5,2 *г*; пикрат, т. пл. 181°; фр. V, т. кип. 160—168°; 1,6 *г*; фр. VI, т. кип. 168—175°; 3,4 *г*; пикрат, т. пл. 154—156°.

Таблица

Номер опыта	Температура реакции, °С	Молярное отношение метилвинилкетона к ацетону,*	Выход катализата, %	Выход оснований на метилвинилкетон, %
		Влияние температуры реакции		
1	300	1:3	81,0	26,9
2	350	1:3	90,3	34,8
3	400	1:3	98,0	56,2
4	450	1:3	76,2	46,7
		Влияние молярного отношения реагентов		
5	400	1:1	75,4	13,8
6	400	1:3	98,0	56,2
7	400	1:6	97,4	58,3

* Скорость подачи аммиака 30 *л/мин*.

Фракция II представляет собой 2,6-диметилпиридин; фракция IV—2,4-диметилпиридин; фракция VI — 2, 4, 6-триметилпиридин. Температуры плавления пикратов полученных оснований совпадают с литературными [10] для соответствующих пиридинов и не дают депрессии температуры плавления с пикратами индивидуальных пиридиновых оснований, синтезированных из ацетона и винилацетилена с аммиаком.

Изучено влияние температуры реакции и молярного отношения метилвинилкетона и ацетона на выход оснований; данные приведены в таблице.

Конденсация метилэтилкетона с метилвинилкетоном и аммиаком. При пропускании смеси 33 *г* (0,45 *М*) метилэтилкетона и 8 *г* (0,11 *М*) метилвинилкетона над катализатором получено 35,0 *г* катализата, из которого выделено 8,4 *г* оснований, 31,6 *г* оснований, накопленных в этих условиях, тщательно разогнаны из колбы Фаворского, при этом отобраны фракции: фр. I, т. кип. до 155° (730 *мм*); 0,8 *г*; фр. II, т. кип. 155—165° (730 *мм*); 2,5 *г*; пикрат, т. пл. 120—122°; фр. III, т. кип. 165—175° (730 *мм*): 13,6 *г*; пикрат т. пл. 145—147°; фр. IV, т. кип. 175—185 (730 *мм*); 5,8 *г* и фр. V, т. кип. 185—205° (730 *мм*); 5,0 *г*, пикрат, т. пл. 172—174°. Фракции II, III и V представляют соответственно 2-метил-6-этилпиридин; 2,3,6-триметилпиридин и 2,3,5,6-тетраметилпиридин. Константы выделенных пиридиновых оснований совпадают с литературным [10], а пикраты не дают депрессии температуры плавления с пикратами индивидуальных образцов, полученных из метилэтилкетона и винилацетилена с аммиаком.

Контактирование пинаколина с метилвинилкетоном и аммиаком. Смесь 25,5 *г* (0,25 *М*) пинаколина (т. кип. 106°) и 6 *г* (0,085 *М*) метилвинилкетона пропущена в каталитическую трубку (скорость подачи

NH_3 30 *л/час*). Получено 25,2 *г* катализата, из которого обычным путем выделено 4,0 *г* оснований. При перегонке 13,5 *г* оснований из колбы Фаворского получено 7,2 *г* 2-метил-6-трет. бутилпиридина с т. кип. 170—180° (730 *мм*); пикрат, т. пл. 157—158°; не дал депрессии температуры плавления с пикратом 2-метил-6-трет. бутилпиридина, полученного из пинаколина и винилацетилена.

Контактирование ацетофенона, *p*-метилацетофенона и *p*-этилацетофенона с метилвинилкетоном и аммиаком. При пропускании смеси 0,39 *М* ароматических кетонов и 0,13 *М* метилвинилкетона в токе аммиака над катализатором в условиях, указанных выше, получены катализаты, из которых выделены основания. Основания перегнаны из колбы Фаворского. Таким образом, из ацетофенона и метилвинилкетона с выходом 41,2% на метилвинилкетон получен 2-метил-6-фенилпиридин с т. кип. 129—130° (6 *мм*); пикрат, т. пл. 141—142°. Из *p*-метилацетофенона [т. кип. 222° (730 *мм*); n_D^{20} 1,5243] с выходом 31,2% получен 2-метил-6-(*p*-метилфенил)пиридин с т. кип. 139—140° (3 *мм*), т. пл. 22°; пикрат, т. пл. 151°. Из *p*-этилацетофенона [т. кип. 110° (4 *мм*); n_D^{16} 1,5270] получен 2-метил-6-(*p*-метилфенил)пиридин с т. кип. 145—146° (2 *мм*); пикрат, т. пл. 146—147°; выход 35,4% на метилвинилкетон. Пикраты полученных пиридиновых оснований не дали депрессии температуры плавления с пикратами индивидуальных образцов, полученных из тех же ароматических кетонов и винилацетилена с аммиаком.

ВЫВОДЫ

1. Предложен механизм каталитической конденсации винилацетиленовых карбинолов с аммиаком.

2. Контактированием как алифатических, так и ароматических метилкетонов с метилвинилкетоном над катализатором $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ при 400° получен ряд пиридиновых оснований.

Институт химии
Восточно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 715.
2. И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1272.
3. Л. И. Верещагин и И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1440.
4. И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1629.
5. Ю. А. Горин и Л. П. Богданова, Ж. общ. химии **28**, 657 (1958).
6. M. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 200 (1952).
7. K. W. Merz, H. Richter, Arch. Pharm. **275**, 294 (1937); Chem. Zbl., 1370 (1937).
8. M. Tanaka, N. Murata, Kogyo Kagaku, Zasshi **59**, 1181 (1956); Chem. Abstrs. **52**, 14607 (1958).
9. Н. С. Вульфсон, Ж. прикл. химии **27**, 1330 (1954).
10. M. Ferles, I. Jizba, Chemie pyridinu, Praha, 1957, стр. 80—88.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

А. А. АХРЕМ и И. Г. ЗАВЕЛЬСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И СТЕРЕОХИМИИ АНАЛОГОВ КОРТИКОСТЕРОИДОВ

СООБЩЕНИЕ 10. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-КЕТО-7-МЕТОКСИ-1,2,3,9,10,10a-ГЕКСАГИДРОФЕНАНТРЕНА

В развитии наших прежних исследований по синтезу простых аналогов кортикостероидов, содержащих окисленную боковую цепь, характерную для гормонов коры надпочечников [1], представляло интерес изучить влияние ароматического цикла в исходном кетоне на характер протекания реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, а также получить бициклические и трициклические аналоги кортикостероидов, содержащие одно ароматическое кольцо *. Для этой цели в качестве исходного кетона мы решили воспользоваться доступным 6-метокситетралоном-1 (I), синтезированным по известной методике [4], исходя из β-нафтола. Применив к кетону (I) реакцию Михаэля, мы получили с высоким выходом трициклический метоксикетон — 3-кето-7-метокси-1,2,3,9,10,10a-гексагидрофенантрен (III), представляющий собой важный промежуточный продукт в синтезе стероидных аналогов. Действием этилформиата на 6-метокситетралон (I) в присутствии метилата натрия получен с почти количественным выходом 6-метокси-2-оксиметилентетралон-1 (II), при конденсации которого с метилвинилкетоном в присутствии триэтиламина, по Михаэлю, образуется с высоким выходом кристаллический кетон (III)

$$\text{(I)} \xrightarrow{HCO_2C_2H_5} \text{(II)} \xrightarrow[\text{триэтиламин}]{CH_2{=}CHCOCH_3} \text{(III)}$$

Кетон (III) был получен ранее с меньшим выходом иным более сложным путем [5, 6]. Кетон (III) вступает в реакцию с магнийбромвинилом в тетрагидрофуране, по Норману [7], давая с выходом 81,0% кристаллический 3-винил-7-метокси-1,2,3,9,10,10a-гексагидрофенантренол-3 (IV), окислением которого перуксусной кислотой, по Прилежаеву, по-

* Как известно, тетрациклические аналоги кортикостероидов, содержащие ароматическое кольцо А, в самое последнее время стали объектом пристального изучения ввиду их возможного использования для синтеза 19-норкортикостероидов, а также с целью исследования их биологической активности [2]. Имеются также данные, что некоторые би- и трициклические ароматические соединения, содержащие α-кетольную боковую цепь, обладают заметной кортикоидной активностью [3].

лучена с небольшим выходом диокись 3-винил-7-метокси-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантренола-3(V) неустановленной конфигурации

При каталитическом гидрировании винилового спирта (IV) в присутствии палладия на углекислом кальции получен жидкий 3-этил-7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантренол-3(V), охарактеризованный в виде 3,5-динитробензоата с т. пл. 127—128,5°. Были изучены также некоторые другие превращения трициклического кетона (III). Так, при действии на него этилформиата в присутствии метилата натрия образуется с выходом 86,5% кристаллический 2-оксиметилен-3-кето-7-метокси-1,3,9,10,10а-тетрагидрофенантрен (VI).

Каталитическое гидрирование кетона (III) в присутствии палладия, нанесенного на углекислый кальций, дает с хорошим выходом 3-кето-7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (VIII), выделенный в виде двух изомеров: кристаллического с т. пл. 123—125° (главный продукт), давшего 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 193—195°, и жидкого, охарактеризованного в виде 2,4-динитрофенилгидразона, с т. пл. 162—164°. Интересно отметить, что кетон (VIII), в отличие от его $\Delta^{4\,(4a)}$-дегидроаналога, кетона (III), не вступает в реакцию с магнийбромвинилом по Норману

Повторение реакции Михаэля с формильным производным трициклического кетона (VII) приводит к получению кристаллического дикетона (IX). Последний при нагревании его с тритоном В в ксилоле в атмосфере азота циклизуется в тетрациклический кетон (X) антрастероидного ряда [8] с т. пл. 129—131°. Наличие карбонильной группы в соединении (X) подтверждено образованием 2,4-динитрофенилгидразона и УФ-спектрами. Кетон (X) обладает ярко выраженными люминесцентными свойствами.

При окислении кетона (III) перуксусной кислотой наблюдается обычное расщепление двойной связи и при этом в качестве главного продукта реакции образуется 6-метокситетралон-1 — пропионовая-2 кислота (XI) с т. пл. 128—130°. Присутствие карбонильной группы в кислоте (XI) подтверждено образованием 2,4-динитрофенилгидразона. Наряду с кетокислотой (XI) в этом опыте выделено небольшое количество нейтрального продукта с т. пл. 143—144°, по-видимому, кетоокиси, который из-за недостатка вещества пока не удалось охарактеризовать подробнее. В этой связи интересно заметить, что в стероидном ряду $\Delta^{16(17)}$ двойная связь в пятичленном кольце D, сопряженная с C-20 карбонильной группой, окисляется с выходом 60% в соответствующую кетоокись как щелочной перекисью водорода, так и перкислотами [9]

CH_3, CO; RCO_3H или H_2O_2-NaOH, 50%; CH_3, CO, O

1-Винил-6-метокситетралол-1 (XII) синтезирован по реакции Нормана [7], исходя из 6-метокситетралона (I) и магнийбромвинила. Необходимо отметить, что сопряжение третичной гидроксильной группы в виниловом спирте (XII) с ароматическим ядром придает ей особую подвижность, чем, по-видимому, обусловливается необычная склонность винилового спирта (XII) к дегидратации в мягких условиях. Этим, возможно, объясняется тот факт, что виниловый спирт (XII) не образует α-окиси при окислении перуксусной кислотой, не образует нормального продукта аллильной изомеризации, по Димроту [10], а также не бромируется в боковую цепь при действии брома

O; H_3CO (I) → HO CH=CH$_2$; H_3CO (XII) $\xrightarrow{OsO_4}$

$\xrightarrow{OsO_4}$ [HO CH—CH$_2$, O; H_3CO (XIII)]; OH OH, OH CH—CH$_2$; H_3CO (XIV)

При оксилировании винилового спирта (XII) четырехокисью осмия получено с малым выходом кристаллическое вещество, по анализу отвечающее глицидному спирту (XIII). Нормальный продукт присоединения осмиевой кислоты — триол (XIV) — выделить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 6-метокси-2-оксиметилентетралона-1 (II). Метилат натрия, приготовленный из 10,5 *г* натрия, суспендирован в 150 *мл* безводного бензола и при перемешивании добавлено 60 *мл* этилформиата. Реакционная масса перемешивалась еще 45 мин. при комнатной температуре. Затем пущен ток азота и при 0—3° (температура бани) в течение часа прибавлен раствор 25 *г* 6-метокситетралона-1 в 150 *мл* безводного бензола; реакционная масса перемешивалась еще 1,5 часа при комнатной температуре. По охлаждении реакционная масса подкислена разбавленной серной кислотой, бензольный слой отделен, промыт водой и многократно экстрагирован 2*N* раствором поташа (всего 1 *л*). Водные щелочные вытяжки подкислены разбавленной серной кислотой, выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 28,04 *г* 6-метокси-2-оксиметилентетралона-1 (II); выход 97%. После перекристаллизации из петролейного эфира выделены легкие кристаллы слабо-желтого цвета с т. пл. 66,5—67,5°. Соединение (II) со спиртовым раствором хлорного железа дает ярко-зеленое окрашивание. Найдено: С 70,61; 70,47; Н 6,16; 6,01%. $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено: С 70,59; Н 5,90%.

Получение 3-кето-7-метокси-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (III). 10 *г* 6-метокси-2-оксиметилентетралона-1 (II) смешаны с 6,5 *г* 80%-ного метанольного раствора метилвинилкетона, и к полученной смеси при 0° прикапан 1 *мл* триэтиламина. Реакционная масса выдержана еще час при 0° и оставлена на трое суток при комнатной температуре. Затем реакционная масса растворена в эфире и многократно промыта водным раствором соды. От эфирного экстракта отогнали эфир, и остаток кипятили в 150 *мл* метанола с 6 *г* КОН в 150 *мл* воды под азотом в течение 8 час. По охлаждении реакционная масса разбавлена водой, многократно экстрагирована эфиром (~1 *л*). Эфирный экстракт высушен прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира в вакууме и перекристаллизации кристаллического остатка из этанола выделено 8,86 *г* кетона (III) в виде желтых пластинок с т. пл. 115—115,5°; выход 80%. Найдено: С 78,67; 78,74; Н 6,91; 7,08%. $C_{15}H_{16}O_2$. Вычислено: С 78,94; Н 7,01%. $\lambda_{max}^{сп}$ 243 и 325 $m\mu$.

2,4-Динитрофенилгидразон (ДНФГ) — темно-красные кристаллы с т. пл. 219—220° (спирт — хлороформ); $\lambda_{max}^{сп}$ 408 $m\mu$. Найдено: С 61,53; 61,53; Н 4,90; 4,95; N 13,83; 13,91%. $C_{21}H_{20}O_5N_4$. Вычислено: С 61,76; Н 4,90; N 13,72%. Литературные данные [5, 6] для кетона: т. пл. 114—115°; 115—115,5°; $\lambda_{max}^{сп}$ 241 и 328 $m\mu$ для ДНФГ т. пл. 219—220°.

Получение 2-оксиметилен-3- кето-7-метокси-1,3,9,10,10а-пентагидрофенантрена (VII). К метилату натрия, полученному из 1,1 *г* натрия, суспендированному в 25 *мл* безводного бензола, при перемешивании прибавлено 6 *мл* этилформиата. Через 45 мин. при 0—3° в токе азота прибавлен раствор 2,5 *г* кетона в 40 *мл* бензола (за 50 мин.). Перемешивание продолжалось еще 2 часа при комнатной температуре. По охлаждении реакционная масса подкислена разбавленной серной кислотой, бензольный слой отделен, промыт водой и экстрагирован 2 *N* раствором поташа (всего 350 *мл*). Щелочной экстракт подкислен разбавленной серной кислотой; выпавший при этом желтый осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Выделено 2,41 *г* (VII); выход 86,5%. После перекристаллизации из этанола получены кристаллы вещества (VII) с т. пл. 120—122°. Соединение (VII) со спиртовым раствором хлорного железа дает темно-фиолетовую окраску. Найдено: С 7502: 75,5; Н 6,31; 6,70%. $C_{16}H_{14}O_3$. Вычислено: С 75,0; Н 6,25%.

Окисление 3-кето-7-метокси-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (III) перуксусной кислотой. К 0,5 *г* кетона (III), растворенного в 10 *мл* безводного хлороформа при комнатной температуре, прибавлено 0,6 *г* 75%-ной перуксусной кислоты, при этом температура поднялась с 18 до 21°. После трехдневного стояния при комнатной температуре от реакционной массы в вакууме отогнан хлороформ и уксусная кислота. Остаток экстрагирован эфиром, промыт раствором двууглекислой соды до нейтральной реакции, высушен прокаленным сульфатом магния. После отгонки эфира от нейтральных продуктов выделено 0,08 *г* вещества, которое после перекристаллизации из бензола плавится при 143—144°. Это вещество ближе не исследовалось. Щелочной водный раствор подкислен разбавленной серной кислотой; кислые продукты экстрагированы эфиром. После высушивания сульфатом магния и отгонки эфира остаток — 0,39 *г* кристаллизуется из небольшого количества эфира. После трех перекристаллизаций из эфира получена кетокислота (XI) с т. пл. 128—130°. Найдено: С 67,36; 67,11; Н 5,08; 5,09%. $C_{14}H_{16}O_4$. Вычислено: С 67,74; Н 6,45%. $\lambda_{max}^{сп}$ 224,5 и 274 mμ.

Получение 3-винил-7-метокси-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрен-ола-3(IV). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и трубкой для подвода азота, поместили 15 *мл* безводного тетрагидрофурана и 1,6 *г* магния, активированного следами йода, и туда же в атмосфере азота прибавили раствор 9 *г* свежеприготовленного бромистого винила в 7 *мл* абсолютного тетрагидрофурана. После прибавления ~1,5 объема раствора бромистого винила началась бурная реакция. Охлаждением колбы ледяной водой и регулированием скорости прибавления бромида температуру реакции поддерживали при 40—45°. Затем смесь кипятили 30 мин. охладили до —30°, разбавили 30 *мл* безводного эфира и при —20 ÷ —18° прибавляли в течение 40 мин. раствор 3 *г* кетона (III) в 10 *мл* тетрагидрофурана и 70 *мл* безводного эфира. Реакционную массу перемешивали при —30 ÷ —28° 5 час. и оставили на ночь. На следующий день реакционную массу перемешивали под азотом при слабом кипении (34—36°) 2 часа, затем по охлаждении вылили в смесь 8 *г* хлористого аммония и 50 *г* льда. Эфирный слой отделили, из водного слоя сделали эфирные вытяжки. Эфирный экстракт высушили прокаленным поташом. После отгонки растворителей в вакууме (без нагревания) оставшееся масло — 3,5 *г* экстрагировали петролейным эфиром (т. кип. 40—50°) (всего 300 *мл*). Выпавшие кристаллы отфильтрованы. Получено 2,73 *г*; выход 81,0%.

Вещество неустойчиво, изменяется при хранении в холодильнике. После трех перекристаллизаций из петролейного эфира получено соединение (IV) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 66,5—68,5°. Найдено: С 77,96; 77,93; Н 7,69; 7,87%. $(C_{17}H_{20}O_2)_3 \cdot H_2O$. Вычислено: С 77,86; Н 7,88%. ИК-спектр, снятый в CCl_4 на призме NaCl, показал полосу 3640 $см^{-1}$, что указывает на наличие свободной гидроксильной группы.

Получение 3-этил-7-метокси-1,2,3,4,4а, 9,10,10а-октагидрофенантрена-3-ола (VI). 0,2 *г* винилового спирта (IV), растворенного в 20 *мл* этанола, гидрировалось в присутствии палладия на углекислом кальции. За 40 мин. поглотилось 59 *мл* водорода (теоретическое количество 38 *мл*). Катализатор отфильтрован, спирт отогнан в вакууме. В остатке 0,18 *г* соединения (VI) в виде бесцветной, некристаллизующейся жидкости. 3,5-Динитробензоат соединения (VI) после перекристаллизации из петролейного эфира имеет т. пл. 127—128,5°.

Получение 3-кето-7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена (VIII). 1 *г* кетона (III), растворенного в 70 *мл* метанола, гидрировали в присутствии палладия на углекислом кальции. За 95 мин. поглотилось 154 *мл* водорода (теоретическое количество 107 *мл*). Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан в вакууме, остаток 1,02 *г* кристал-

лизовали из смеси бензола и петролейного эфира. Выделено 0,6 *г* вещества (VIII) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 123—125° (из бензола). ИК-спектр обнаружил кетонную полосу 1717 $см^{-1}$ несопряженного кетона. 2,4-Динитрофенилгидразон — кристаллы оранжевого цвета, т. пл. 193—195° (спирт — хлороформ). При хроматографировании жидких продуктов реакции на окиси алюминия (вымывание бензолом — петролейным эфиром) выделено 0,3 *г* слабоокрашенного маслообразного продукта, который дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 162—164°; $\lambda_{max}^{сп}$ 364 mμ (предельный кетон).

Окисление винилового спирта (IV) перуксусной кислотой. К 0,5 *г* спирта (IV), растворенного в 50 *мл* хлороформа, прилито 0,5 *г* 65%-ной перуксусной кислоты. Температура поднялась с 18 до 21°. После 6-суточного стояния в холодильнике реакционная масса разбавлена водой, уксусная кислота нейтрализована бикарбонатом натрия, хлороформный слой отделен, водный — экстрагирован эфиром, эфирно-хлороформный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки растворителей и хроматографирования жидкого остатка (0,44 *г*) на окиси алюминия выделено 50 *мг* диокиси (V) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 120—121° (петролейный эфир — эфир). Найдено: С 70,61; Н 7,12%. $C_{17}H_{20}O_4$. Вычислено С 70,83; Н 6,94%.

Синтез дикетона (IX). К 1 *г* формильного производного (VII) при 0° прибавлено 2 *мл* метилвинилкетона и 5 капель триэтиламина. Реакционная масса постепенно переходит в раствор. На следующий день наблюдается кристаллизация. Получено 0,7 *г* дикетона (IX) в виде кристаллов желтого цвета с т. пл. 99,5—100° (эфир). Найдено: С 76,54; 76,38; Н 7,66; 7,54%. $C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено: С 76,51; Н 7,38%; $\lambda_{max}^{сп}$ 244,5 и 331 mμ. Бисдинитрофенилгидразон плавится при 206—207°.

Синтез тетрациклического кетона (X). Смесь 0,2 *г* гидроокиси триметилбензиламмония и 0,64 *г* дикетона (IX), растворенного в 8 *мл* о-ксилола, нагревалась под азотом при 142° с водоотделителем в течение 4,5 часа. По охлаждении реакционная масса разбавлена водой, экстрагирована эфиром, промыта 5%-ным раствором едкого кали, водой и высушена сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток при добавлении этилацетата кристаллизуется. После перекристаллизации выделено 0,3 *г* кетона (X) в виде кристаллов желтого цвета с т. пл. 129—131°; $\lambda_{max}^{сп}$ 258,5 и 366 mμ (α, β-непредельный кетон). Найдено: С 81,70; 81,50; Н 7,68; 7,61%. $C_{19}H_{20}O_2$. Вычислено: С 81,43; Н 7,15%. 2,4-Динитрофенилгидразон — легкие кристаллы темно-бордового цвета с т. пл. 240—241°.

Получение 1-винил-6-метокситетралола-1 (XII) [7]. Опыт проводили в условиях синтеза соединения (IV). При этом из 6 *г* магния, 35 *г* бромвинила и 12 *г* 6-метокситетралона-1 получено 14 *г* желтого масла с $n_D^{19,5}$ 1,5500, представляющего собой виниловый спирт (XII). После хроматографии на окиси алюминия вымыванием эфиром выделено 11 *г* спирта (XII) с n_D^{19} 1,5630 [7].

Окисление винилметокситетралола (XII) осмиевым ангидридом. К 0,8 *г* винилметокситетралола (XII) (n_D^{20} 1,5635), растворенного в 150 *мл* безводного эфира, прибавлен 1 *г* осмиевого ангидрида в безводном эфире. После 3-суточного стояния при комнатной температуре от реакционной массы в вакууме отогнан эфир; остаток кипятился в течение 2 час. со смесью 10 *г* сульфита натрия ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$), 30 *мл* воды и 30 *мл* этанола. По охлаждении осадок отфильтрован, промыт спиртом, фильтрат упарен в вакууме досуха, остаток в течение 6 час. экстрагирован при нагревании сначала эфиром, потом этилацетатом. После высушивания экстракта сульфатом магния и отгонки растворителей получено 0,4 *г* остатка в виде смеси масла с кристаллами.

Кристаллическая часть отделена, при этом получено 0,1 *г* соединения (XII) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 149—150,5° (этилацетат); Найдено: С 70,99; 70,90; Н 7,77; 7,73%. $C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено: С 70,90; Н 7,30%.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из 6-метокситетралона-1, по реакции Михаэля, синтезирован с высоким выходом трициклический кетон (III) и изучены некоторые его превращения.

2. На основе кетона (III) получен тетрациклический кетон (X), являющийся представителем нового класса соединений, так называемых антрастероидов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии **26**, 1186 (1956); **28** (1958).
2. B. Magerlein, J. Hogg, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2226 (1958); D. B. Cowell, D. W. Mathieson, J. Pharmacy and Pharmacol. **9**, 549 (1957).
3. W. Logemann, P. Giraldi, Hoppe-Seyler's **292**, 58 (1953); M. C. Kloetzel, U. K. Pandit, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1412 (1956).
4. D. G. Thomas, A. H. Nathan, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 331 (1948).
5. Г. Г. Татевосян, П. А. Загорец и А. Г. Варданян, Ж. общ. химии **23**, 941 (1953).
6. G. W. Walker, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1772 (1957); R. B. Turner и др., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5923 (1956); H. Christol и др., Bull. Soc. chim. France 1958, 556.
7. H. Normant, Bull. Soc. chim. France **1957**, 728 И. Н. Назаров, И. В. Торгов и Г. П. Верхолетова, Докл АН СССР, **120**, 1067 (1957).
8. K. Tsuda, R. Hayatsu, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3089 (1955).
9. P. Julian, E. Meyer, J. Ryden, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 756 (1949).
10. K. Dimroth, Ber. **71**, 1333 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

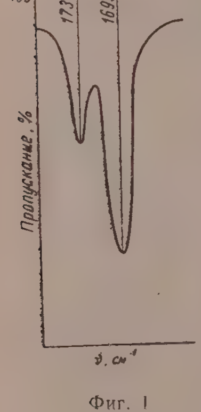
1960, № 9

С. Н. АНАНЧЕНКО, И. В. БЕРЕЗИН и И. В. ТОРГОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-1,3 В ОБЛАСТИ 1750—1550 *см*$^{-1}$

Спектры β-дикетонов в области поглощения карбонильной группы представляют значительный интерес, так как они позволяют решить вопрос об енолизации этих соединений и наличии в енольной форме водородных связей, а также уточнять строение полициклических систем, содержащих кольцо циклогександиона-1,3. Нами изучены ИК-спектры ряда производных циклогександиона -1,3 и отмечены особенности, свойственные как самому дикетону, так и его 2-моно- и 2,2-дизамещенным производным. Спектры 2,2-дизамещенных циклогександиона-1,3, не способных к кетоенольной таутомерии, отличаются простотой, как это видно на примере 2,2-диметилциклогександиона-1,3, спектр которого представлен на фиг. 1.

Спектр состоит из двух полос, из которых длинноволновая примерно в 2,5 раза интенсивнее коротковолновой. В этом случае, по-видимому, нельзя говорить о принадлежности каждой из наблюдаемых полос какой-либо определенной карбонильной группе. Скорее всего здесь имеется случай расщепления частоты характеристических колебаний вследствие их дисперсионного взаимодействия.



Фиг. 1

В спектрах дизамещенных циклогександионов-1,3 особенно ярко проявляется высокая характеристичность колебаний карбонильных групп. Замена одной или обеих метильных групп на другие радикалы, не создающие дополнительных сопряжений с СО группой, совершенно не меняет характера спектра и, как видно из табл. I, почти не влияет на расположение полос.

В спектрах незамещенных циклогександионов полосы β-дикетонной группировки сохраняют прежний вид, хотя частоты их несколько смещены в коротковолновую сторону. На фиг. 2 изображены спектры циклогександиона-1,3 и димедона. Широкая полоса 1630—1631 *см*$^{-1}$ в спектре циклогександиона-1,3 принадлежит енольной форме. Полоса енольной формы димедона более узкая и имеет $\nu = 1607$ *см*$^{-1}$, что совпадает с данными Рассмуссена [5], который приписывает происхождение этой полосы эффекту образования водородных связей при димеризации.

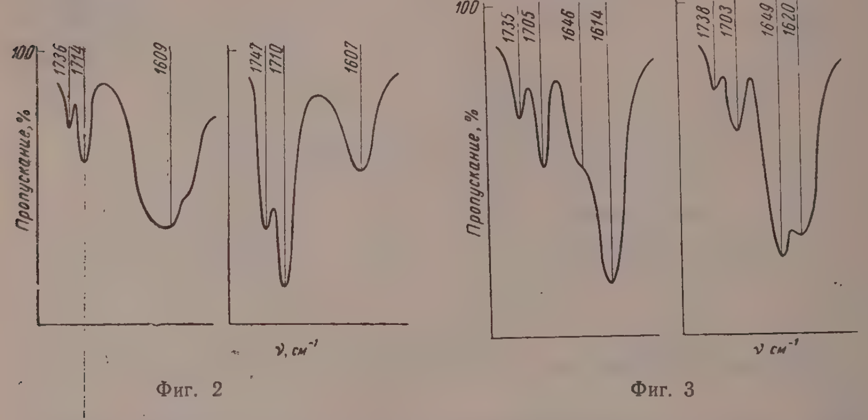
Как видно из сравнения приведенных двух спектров, циклогександион-1,3 в хлороформе енолизован значительно сильнее димедона.

Характерной особенностью спектров 2-монозамещенных циклогександионов-1,3 является исключительно сильное проявление полос, соответствующих енолизованным формам. Полосы β-дикарбонильной груп-

Таблица 1

Соединения	Частоты полос в $см^{-1}$		
	β-дикарбонильная группировка		сопряженный карбонил
	коротковолновая	длинноволновая составляющая	
2,2-Диметилциклогександион-1,3 [1]	1731	1695	—
2-Метил-2-(β-цианэтил) циклогександион-1,3 [2]	1731	1697	—
2-Метил-2-[(2′-метил-Δ²-циклогексенилиден)этил]циклогександион 1,3 [3]	1728	1696	—
2-Метил-2-(β-циклогексилиденэтил) циклогександион-1,3 [3]	1729	1698	—
2-Метил-2-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ¹-циклогексенил)этил]циклогександион-1,3 [4]	1731	1701	1671
2-Метил-2[β-(3′-кето-Δ¹-циклогексенил)этил] циклогександион-1,3 [4]	1725	1694	1660
2,2-Ди-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ¹-циклогексенил)этил]циклогександион-1,3 [4]	1728	1697	1654

пировки сохраняют во всех случаях вид, характерный для дизамещенных циклогександионов-1,3, только они несколько смещены в коротковолновую сторону и имеют во всех случаях незначительную интенсивность. Полоса поглощения енолизованной формы расположена



Фиг. 2 Фиг. 3

в области 1614—1620 *см*$^{-1}$ и имеет практически одинаковый характер для всех исследованных соединений. На фиг. 3 приведены спектры поглощения 2-(3′,7′-диметил-$\Delta^{2,6}$-октадиенил)циклогександиона-1,3 и 2-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ′-циклогексенил)этил]-циклогександиона-1,3. В спектре последнего соединения проявляется при $\nu=1649$ *см*$^{-1}$ полоса сопряженного карбонила. Спектры остальных соединений по характеру совпадают с первым. Основные частоты приведены в табл. 2.

Из коротковолновой ветви полосы 1614—1620 *см*$^{-1}$ во всех случаях проявляется слабая плохо разрешаемая полоса $\nu=1646$ *см*$^{-1}$ (в случае 2-аллилциклогександиона-1,3 при 1631 *см*$^{-1}$). Если, следуя Расмуссену [5], считать, что полоса 1614—1620 *см*$^{-1}$ соответствует колебаниям карбонила в форме димера енола, образующегося за счет водородных связей, то эту слабую полосу можно приписать сопряженному карбонилу в мономерной форме енола.

Интересными особенностями обладает спектр метиленбисциклогександиона-1,3 [10], состоящий из единственной интенсивной полосы с $\nu=1601$ *см*$^{-1}$. По-видимому, в этом случае происходит образование двух прочных внутримолекулярных водородных связей.

Спектр 2-бромциклогександиона-1,3 по своему характеру совпадает с рассмотренными спектрами монозамещенных циклогександионов-1,3. Так же проявляются полосы кетонной и енольной формы с той лишь разницей, что все они сильно смещены в длинноволновую область. Такой характер влияния атома брома является неожиданным, так как известно, что α-замещенные бромкетоны имеют частоту, примерно на 20 *см*$^{-1}$ большую, нежели незамещенные [11]. Для сравнения был снят также спектр енолацетата 2-метилциклогександиона-1,3. Как и следовало ожидать, он имеет лишь две полосы: одну, принадлежащую эфирной группе и имеющую частоту 1763 *см*$^{-1}$, и полосу сопряжения карбонила при частоте 1659 *см*$^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Запись спектров проводилась на приборе ИКС-11 с призмой из каменной соли. Концентрация растворов веществ в хлороформе была в среднем 0,04 *М* при толщине кюветы 0,32 *мм*. Частота полос определялась с точностью ±3 *см*$^{-1}$.

Циклогександион-1,3 имел т. пл. 104°, получен гидрированием резорцина. При алкилировании циклогександиона-1,3 получены: 2-метил-

Таблица 2

Соединение и формулы	Частота в $см^{-1}$: β-дикарбонильная группировка, коротковолновая составляющая	β-дикарбонильная группировка, длинноволновая составляющая	енольная форма ν	сопряженный карбонил, ν
2-Метилциклогександион-1,3	1739	1705	1630	—
2-(3′,7,′-Диметил-$\Delta^{2,6}$ -октадиенил)-циклогександион-1,3 [6]	1735	1705	1614	—
2-Аллилциклогександион-1,3 [7]	1738	1706	1616	—
2-(γ,γ-Диметилаллил)циклогександион-1,3 [8]	1734	1705	1616	—
2-(3′,7′,11′-Триметил-Δ^2-додециленил)-циклогександион-1,3 [6]	1734	1706	1614	—
2-(3′7′-Диметил-Δ^2-октенил) циклогександион-1,3 [6]	1734	1707	1620	—
2-[β-(2-Метил-3′-кето-Δ′-циклогексенил)этил]-циклогександион-1,3 [4]	1738	1703	1620	1649
2-Бромциклогександион-1,3 [8]	1672	1654	1596	—

циклогександион-1,3 с т. пл. 211—212°; 2-аллилциклогександион-1,3 с т. пл. 124—125° [7]; 2,2-диметилциклогександион-1,3 с т. пл. 39—40° [1]; 2-(γ,γ-диметилаллил)циклогександион-1,3 с т. пл. 139—140°, [8]; 2-(3′,7′-диметил-$\Delta^{2,6}$-октадиенил)циклогександион-1,3 с т. пл. 101—104° [6]; 2-(3′,7′,11′-триметил-Δ^2-додеценил)циклогександион-1,3 с т. пл. 74—76° [6]; 2-(3′,7′-диметил-Δ^2-октенил)циклогександион-1,3 с т. пл. 91—104° [6]; 2-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил]циклогександион-1,3 с т. пл. 173—175° [4]; 2,2-ди-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил]циклогександион-1,3 с т. пл. 149—150° [4].

При бромировании циклогександиона-1,3 получен 2-бромциклогександион-1,3 с т. пл. 169—170° [9]. При взаимодействии циклогександиона-1,3 с формальдегидом получен метиленбисциклогександион-1,3 с т. пл. 169—170° [10]. При алкилировании 2-метилциклогександиона-1,3 получены 2-метил-2-[β-(2′-метил-Δ^2-циклогексенилиден)этил]циклогександион-1,3 с т. пл. 96,5—97° [3]; 2-метил-2-(β-циклогексилиденэтил)циклогександион-1,3 с т. пл. 98—99° [3]; 2-метил-2-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил]циклогександион-1,3 с т. пл. 57—58° [4]; 2-метил-2[β-(3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил] циклогександион-1,3 с т. пл. 59—60° [4]. При цианэтилировании 2-метилциклогександиона-1,3 получен 2-метил-2-β-цианэтилциклогександион-1,3 с т. пл. 39—40° [2].

Часть образцов была любезно предоставлена нам С. И. Завьяловым и В. И. Гунаром, за что мы выражаем им глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. В спектрах производных циклогександионов-1,3 β-дикетонная группировка проявляется в виде двух полос неравной интенсивности, вид и взаимное расположение которых мало меняются при замене заместителей. Менее интенсивная полоса расположена в интервале 1725—1739 *см*$^{-1}$, более интенсивная в интервале 1694—1707 *см*$^{-1}$.

2. Незамещенные и монозамещенные производные циклогександиона-1,3 в четыреххлористом углероде сильно енолизованы. Енольная форма монозамещенных существует в виде мономера и димера. Полосы енольных димерных форм достаточно характеристичны и располагаются в области 1607—1630 *см*$^{-1}$. Мономерная форма енола проявляется полосой сопряженного карбонила при частоте 1646—1649 *см*$^{-1}$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Ж. общ. химии **23**, 1703 (1953).
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Ж. общ. химии **24**, 469 (1954).
3. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 103.
4. С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1649.
5. R. S. Rasmussen, Tunnicliff, Brattain, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1068 (1949).
6. В. И. Гунар, С. И. Завьялов и А. И. Кротов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 358.
7. H. Stetter, W. Dierichs, Ber. **85**, 61 (1952).
8. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Ж. общ. химии **26**, 819, (1956).
9. G. Merling, Liebigs. Ann. Chem. **278**, 42 (1893).
10. D. Vorländer, Liebigs. Ann. Chem. **294**, 270 (1897).
11. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1123 (1941); C. Djerassi, C. R. Scholz, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1911 (1948); R. N. Jones, P. Humphries, K. Dobriner, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 956 (1950); R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir, K. Dobriner, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 80 (1952); R. N. Jones, D. A. Ramsay, F. Herling, K. Dobriner, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2828 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

С. Н. АНАНЧЕНКО и И. В. ТОРГОВ

КОНДЕНСАЦИЯ 2-МЕТИЛ-3-ВИНИЛ-Δ^2-ЦИКЛОГЕКСЕНОНА И 3-ВИНИЛ-Δ^2-ЦИКЛОГЕКСЕНОНА С ДИГИДРОРЕЗОРЦИНОМ И МЕТИЛДИГИДРОРЕЗОРЦИНОМ И ЦИКЛИЗАЦИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ТРИКЕТОНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОФЕНАНТРЕНА

В одном из предыдущих сообщений [1] нами был описан синтез 3-винил-Δ^2-циклогексенона (I) и 2-метил-3-винил-Δ^2-циклогексенона (II) конденсацией простых енольных эфиров дигидрорезорцина и метилдигидрорезорцина с винилмагнийбромидом

$$\xrightarrow{CH_2=CHMgBr} \quad \longrightarrow \quad \text{(I) } R=H \quad \text{(II) } R=CH_3$$

Позднее нами было установлено, что вместо простого эфира метилдигидрорезорцина (2-метил-3-изобутокси-Δ^2-циклогексенона) можно применять более доступный енолацетат (2-метил-3-ацетокси-Δ^2-циклогексенон), причем выход диенона (II) в обоих случаях практически одинаков (считая на метилдигидрорезорцин), время же реакции значительно сокращается. Полученные диеноны (I) и (II) являются винилогами метилвинилкетона и подобно последнему должны легко вступать в реакцию Михаэля с β-дикарбонильными соединениями, которая подробно изучалась ранее в нашей лаборатории [2]. Поэтому представлялось интересным исследовать конденсацию обоих сравнительно доступных диенонов с метилдигидрорезорцином и дигидрорезорцином, что должно было привести к трициклическим соединениям с таким расположением функциональных групп, которое позволило бы «наращиванием» дополнительного кольца перейти к стероидным системам с ангулярными метильными группами [в случае диенона (II) или метилдигидрорезорцина] или без ангулярных метильных групп [в случае диенона (I) и дигидрорезорцина].

При конденсации диенона (II) с метилдигидрорезорцином в присутствии различных щелочных агентов первичным продуктом во всех случаях является 2-метил-2-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ^1-циклогексенил) этил]циклогександион-1,3 (III). Наилучший выход (70%) был получен с гидроокисью триметилбензиламмония (тритоном В). В присутствии фосфорнокислого пиперидина выход трикетона (III) составил 45%, в присутствии пиридина или трет. бутилата калия — 25% и триэтиламина — 20%

$$\text{(II)} + \xrightarrow{OH^-} \text{(III)}$$

Строение трикетона (III) было установлено по УФ-спектру, показавшему максимум λ_{max} 246 $m\mu$ ($\lg\varepsilon$ 4,21), характерный для α,β-непредельных кетонов, а также по данным ИК-спектра, где обнаружены частоты 1731 и 1701 $см^{-1}$, типичные для дизамещенных дигидрорезорцина [3]. При нагревании трикетона (III) с раствором *p*-толуолсульфокислоты в смеси уксусной кислоты и толуола образуется 8,11-диметил-$\Delta^{8(14),12}$-декагидрофенантрендион-1,7 (IV). В одном из опытов в качестве побочного продукта был выделен 8,11-диметил-$\Delta^{8(14)}$-додекагидрофенантрол-12-дион-1,7 (V), являющийся промежуточным продуктом при образовании дикетона (IV)

CH_3 CH_3 O O (III) → H^+ → CH_3 CH_3 O OH (V) → CH_3 CH_3 O (IV)

Кетол (V) и дион (IV) были ранее получены Эшенмозером с сотрудниками [4] несколько иным путем через 2-метил-3-этинил-Δ^2-циклогексенон; их константы, а равно спектральные данные, полностью совпали с данными швейцарских химиков.

При конденсации диенона (II) с дигидрорезорцином в присутствии трет.бутилата калия образовалась смесь моно- и дизамещенного дигидрорезорцина: 2-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил]циклогександиона-1,3 (VI) с выходом 65% и 2,2-ди-[β-(2′-метил-3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил]циклогександиона-1,3 (VII) с выходом 18%. При применении в качестве конденсирующего средства едкого кали в водно-диоксановой среде выделено 23% триона (VI) и 25% тетраона (VII)

CH_3 O (II) + O O → OH^- → CH_3 O O O (VI) + CH_3 O O O CH_3 O (VII); (VI) → OCH_3 O (VIII).

Применение тритона В или фосфорнокислого пиперидина не дало положительных результатов. Строение кетонов (VI) и VII) было установлено на основании УФ- и ИК-спектров и подтверждено реакциями трикетона (VI), который растворяется в щелочах и с диазометаном, аналогично метилдигидрорезорцину, легко дает метиловый эфир (VIII). В отличие от трикетона (III) все попытки зациклизовать дикетон (VIII) или тетракетон (VII) потерпели неудачу.

Конденсация диенона (I) с метилдигидрорезорцином проходит с наилучшими результатами в присутствии едкого кали, причем с выходом 45% образуется 2-метил-2-[β-(3′-кето-Δ^1-циклогексенил)этил]циклогександион-1,3 (IX). Применение фосфорнокислого пиперидина приводит к продукту циклизации 11-метил-$\Delta^{8(14),12}$-декагидрофенантрендиону-1, 7 (X), а при проведении реакций в присутствии трет. бутилата калия из реакционной смеси удалось выделить с выходом 5% лишь трицикличе-

ский кетол 11-метил-$\Delta^{8(14)}$-додекагидрофенантрол-12-дион-1,7 (XI)

Строение соединений (X) и (XI) принято на основании сходства их УФ- и ИК-спектров со спектрами для соединений (IV) и (V) соответственно. Так, для (X) найдено λ_{max} 307 mμ (lg ε 4,22), частоты 1715 и 1665 *см*$^{-1}$, тогда как для дикетона (IV) λ_{max} 313 mμ (lg ε 4,22) и частоты 1708 и 1650 *см*$^{-1}$. Для кетола (XI) найдены частоты 1709 и 1672 *см*$^{-1}$ против 1703 и 1663 для кетола (V).

При попытке циклизации трикетона (IX) в тех же условиях, как для трикетона (III), выделен лишь изомерный трикетон (XII). Поскольку его ИК-спектр имеет частоту 1739 *см*$^{-1}$ и 1708 *см*$^{-1}$, близкую к частоте дизамещенных дигидрорезорцина (1731 *см*$^{-1}$), и УФ-спектр дает λ_{max} 292 mμ (lg ε 2,04), характерный для аллилкетонов, мы приписываем ему вышеприведенное строение.

При конденсации диенона (I) с дигидрорезорцином в присутствии едкого кали, т. е. в условиях, аналогичных получению трикетона (VI), был выделен кетон $C_{14}H_{18}O_3$, не растворяющийся в щелочах, не дегидратирующийся при нагревании с *p*-толуолсульфокислотой в бензоле и не показывающий активного водорода по Церевитинову. На основании этих фактов мы считаем, что из двух возможных формул (XIII) и (XIV) более вероятна последняя, так как β-кетол (XIII) должен был легко отщеплять элементы воды подобно, например, кетолу (V)

Легкость образования бициклических енольных эфиров дигидрорезорцина отмечалась нами и раньше [5]. Так, 2-(γ,γ-диметилаллил)-циклогександион-1,3 при нагревании с фосфорным ангидридом вместо ожидаемого бициклического кетона дал 2,2-диметилтетрагидрохроманон-5.

Из всех описанных выше трициклических соединений наибольший интерес для последующего перехода к стероидам представили дикетоны (IV) и (X). Мы предприняли ряд попыток «нарастить» кольцо A, конденсируя дикетон (IV) с метилвинилкетоном в различных условиях, но безуспешно.

При восстановлении дикетона (IV) при помощи $NaBH_4$ селективно восстанавливается лишь несопряженная CO-группа с образованием ,11-диметил-$\Delta^{8(14),12}$-декагидрофенантренол-1-β-она-7 (XV), дающего

ацетат (XVa)

Для получения ацетата (XVa) можно брать неочищенный продукт циклизации трикетона (III), причем общий выход достигает 70%.

Строение кетола (XV) принято на основании УФ-спектра. Конфигурация гидроксила принимается по аналогии с литературными данными [6]. При гидрировании ацетата (XVa) в небольшом количестве выделен кристаллический продукт, являющийся, судя по УФ-спектру, ацетатом 8,11-диметил-$\Delta^{8(14)}$-додекагидрофенантренол-1β-она-7 (XVI). Все попытки конденсации кетола (XV), его ацетата (XVa) с метилвинилкетоном, изопропенилметилкетоном, как по Манниху — Робинзону, так и по Михаелю, не привели к желаемым результатам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 2-метил-3-винил-Δ^2-циклогексенона (II). а) Из 2-метил-3-изобутокси-Δ^2-циклоксенона [т. кип. 103—105° (0,5 *мм*); n_D^{20} ,5015]. К раствору магнийвинилбромида (из 7 *г* магния, 31 *г* свежеприготовленного бромистого винила и 170 *мл* тетрагидрофурана) прибавляли при перемешивании раствор 20 *г* 2-метил-3-изобутокси-Δ^2-циклогексенона [4] в 20 *мл* эфира при температуре не выше —15°. Смесь оставили на ночь во льду, на следующий день нагревали 30 мин. при 50—60° и разлагали при 0° льдом и разбавленной соляной кислотой. Продукт экстрагировали эфиром; экстракт последовательно промывали растворами тиосульфата натрия, соды, водой и сушили сульфатом магния. Перегонкой выделено 10,7 *г* (65%) 2-метил-3-винил-Δ^2-циклогексенона (II) с т. кип. 67—68,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5512; d_4^2 0,996 [1].

б) Из 2-метил-3-ацетокси-Δ^2-циклогексенона [5] [т. кип. 106—108° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4860]. Реакция проводилась аналогично предыдущей (из расчета 2 *М* магния на 1 *М* енолацетата), но при —50 ÷ —60°. Выход диенона (II) составляет 60%. Диенон не реагирует с малеиновым ангидридом и хиноном ни при 20°, ни при кипячении в бензоле.

Получение 3-этокси-Δ^2-циклогексенона. Смесь 150 *г* дигидрорезорцина, 300 *мл* спирта, 1200 *мл* бензола и 1 *г* *p*-толуолсульфокислоты кипятили при перемешивании в колбе с обратным холодильником, снабженным водоотделителем, до прекращения отделения воды, что заняло 26 час. (выделилось 22 *мл* воды против 24 *мл* по теории). Смесь бензола и спирта отогнали в вакууме, остаток обработали раствором соды, промыли водой и сушили сульфатом магния. После перегонки получено 156 *г* (84%) 3-этокси-Δ^2-циклогексенона с т. кип. 85—86° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5050.

Получение 3-винил-Δ^2-циклогексенона (I). К раствору магнийвинилбромида (из 16 *г* магния, 100 *г* бромистого винила и 200 *мл* тетрагидрофурана) прибавили 200 *мл* абсолютного эфира и затем постепенно раствор 47 *г* 3-этокси-Δ^2-циклогексенона в 50 *мл* абсолютного эфира так, чтобы температура была ниже —15°. Реакционную смесью оставили на ночь во льду, на следующий день нагревали 1 час при 40° и после обработки, описанной для диенона (II), и перегонки получили 30 *г* (75%) 3-винил-Δ^2-циклогексенона (I) с т. кип. 82—83° (4 *мм*); n_D^{17} 1,5488 [1]. Динитрофенилгидразон, т. пл. 169—170° (из спирта — диоксана); λ_{max}

(в спирте) 377 mμ. Найдено: N 18,9; 19,0%. $C_{14}H_{14}O_4N_4$. Вычислено: N 18,5%.

Диенон (I), аналогично диенону (II), не вступает в реакцию с малеиновым ангидридом и хиноном ни при 20°, ни при кипячении компонентов в бензоле.

Конденсация 2-метил-3-винил-Δ^2-циклогексенона (II) с метилдигидрорезорцином. а) С тритоном В. Смесь 17 *г* диенона (II), 17 *г* метилдигидрорезорцина, тритона В (полученного из 1 *г* хлоргидрата и 3,5 *мл* 3%-ного спиртового раствора едкого кали) и 30 *мл* ксилола нагревали в токе азота вначале с прямым холодильником, пока не отогнался спирт и часть ксилола, а затем с обратным холодильником при 120° (температура бани) в течение 12 час. Реакционную массу разбавили 100 *мл* эфира, промыли дважды разбавленной соляной кислотой, трижды раствором соды и сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разбавили 5—7 *мл* эфира и оставили кристаллизоваться при 0°. Получено 18,2 *г* трикетона (III) с т. пл. 57—58°. Из маточных растворов выделили еще 2 *г* с т. пл. 56—57°. Общий выход составляет 70%; λ_{max} (в спирте) 246 mμ (lg ε 4,21), ИК-спектр: 1731, 1701, 1671 $см^{-1}$. Найдено: С 73,4; 73,4; Н 8,5; 8,4%. $C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено: С 73,5; Н 8,5%.

б) С фосфорнокислым пиперидином. Смесь 2,85 *г* диенона (II), 3 *г* метилдигидрорезорцина, 4 *мл* ксилола, 2 *мл* пиридина и 0,4 *г* фосфорнокислого пиперидина (3 *М* пиперидина на 1 *М* кислоты) нагревали в токе азота 10 час. при 100° и 20 час. при 120°, после чего основная масса метилдигидрорезорцина растворилась. После описанной выше обработки получили 2,5 *г* (45%) трикетона (III) с т. пл. 52—54°.

в) С пиридином. Смесь 2,8 *г* диенона (II), 2,5 *г* метилдигидрорезорцина, 3 *мл* пиридина и 2 *мл* ксилола нагревали в токе азота при 130—135° в течение 90 час. После обычной обработки получено 1,4 *г* (25%) трикетона (III) с т. пл. 55—56°.

г) С триэтиламином. Смесь 7 *г* диенона (III), 7 *г* метилдигидрорезорцина, 10 *мл* триэтиламина, 30 *мл* бензола и 20 *мл* толуола кипятили с обратным холодильником, снабженным водоотделителем, в течение 8 час. Отделения воды не наблюдалось, а метилдигидрорезорцин полностью растворился. Бурую смесь разбавили 50 *мл* эфира, дважды промыли для удаления амина холодной 20%-ной соляной кислотой и дважды 20%-ным раствором соды. Эфирный раствор сушили сульфатом магния, фильтровали и упарили в вакууме. Остаток разбавили 3 *мл* эфира и оставили кристаллизоваться. Кристаллизация наступила лишь через 18 месяцев; выход трикетона (III) с т. пл. 55—56° составил ~20%.

д) С трет.бутилатом калия. Смесь 4,3 *г* диенона (II), 4 *г* метилдигидрорезорцина, раствора трет.бутилата калия (из 0,15 *г* калия и 8 *мл* трет.бутанола) и 10 *мл* ксилола кипятили в течение 5 час. с обратным холодильником в токе азота. Затем отогнали трет.бутанол и нагревали при 120° еще 25 час. (в токе азота). После обычной обработки было получено 2,1 *г* (25%) трикетона (III) с т. пл. 45—54°.

Циклизация трикетона (III). Раствор 5 *г* трикетона (III) и 0,5 *г* *p*-толуолсульфокислоты в 10 *мл* уксусной кислоты и 30 *мл* толуола кипятили с обратным холодильником, снабженным водоотделителем, в течение 9 час., после чего выделение воды прекратилось. Смесь разбавили 50 *мл* эфира, промыли 7—8 раз водой, два раза 10%-ным раствором соды, сушили сульфатом магния, фильтровали и отогнали растворитель. Остаток растворили в абсолютном эфире и дважды фильтровали через окись алюминия (по 10 *г*). После удаления эфира и стояния при 0° из остатка выделилось 1,9 *г* (40%) дикетона (IV) с т. пл. 72—73,5°; λ_{max} (в спирте) 246,313 mμ (lg ε 3,74 и 4,22); ИК-спектр 1708, 1605 $см^{-1}$.

В одном из опытов по циклизации был выделен с выходом 10% кетол (V) с т. пл. 166—170° (из бензола — петролейного эфира); ИК-спектр

1703 и 1663 *см*$^{-1}$. Эшенмозер дает [4] для дикетона (IV) т. пл. 70—72°, для кетола (V) — 171°.

Конденсация диенона (II) с дигидрорезорцином. а) С трет.бутилатом калия. К раствору алкоголята (из 0,3 *г* калия и 10 *мл* трет.бутанола) прибавили 4,1 *г* дигидрорезорцина, перемешивали 20 мин., добавили 5 *г* диенона (II) в 5 *мл* трет.бутанола и смесь кипятили 9 час. Все операции проводили в токе азота. Спирт отогнали в вакууме, остаток перемешивали 20 мин. с 25 *мл* насыщенного раствора соды, экстрагировали хлороформом и экстракт сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя получили 2 *г* (18%) тетракетона (VII) с т. пл. 149—150° (из этилацетата); λ_{max} (в спирте) 246 *m*μ (lg ε 4,46); ИК-спектр 1723, 1697, 1654, 1629 *см*$^{-1}$. Найдено: С 73,8; 74,0; Н 8,3; 8,3%. $C_{24}H_{32}O_4$. Вычислено: С 73,9; Н 8,4%.

Водно-щелочной раствор подкислили при 0° соляной кислотой (на конго) и получили 5,2 *г* (65%) трикетона (VI) с т. пл. 173—175° (из спирта); λ_{max} (в спирте) 255,5, 286 *m*μ (lg ε 4,34, 4,12). ИК-спектр 1738, 1717 и 1650 *см*$^{-1}$. Найдено: С 72,1; 72,4; Н 8,5; 8,4%. $C_{15}H_{20}O_3$. Вычислено: С 72,55; Н 8,1%.

б) С едким кали. К охлажденному раствору 0,75 *г* едкого кали в 8 *мл* воды и 14 *мл* диоксана прибавили при 0° 9,3 *г* дигидрорезорцина, перемешивали 20 мин., добавили раствор 11,2 *г* диенона (II) в 18 *мл* диоксана и нагревали 18 час. при 100°. По охлаждении добавили 5 *мл* воды и оставили на ночь. На другой день выпали кристаллы (6,2 *г* или 25%) тетракетона (VII) с т. пл. 145—147°. Из маточного раствора обычным путем выделили 4,2 *г* (23%) трикетона (VI) с т. пл. 169—172°. При проведении этой реакции с двойным избытком дигидрорезорцина получено 28% (VI) и 22% (VII). Все попытки зациклизовать трикетон (VI) при помощи тритона В, фосфорнокислого пиперидина или трет.бутилата калия приводили к смеси некристаллизующихся продуктов, не разделяемых хроматографированием на окиси алюминия.

Получение метоксидикетона (VIII). К раствору 5 *г* трикетона (VI) в 50 *мл* эфира прибавляли эфирный раствор диазометана до остающейся желтой окраски, оставили на 3 часа и отгоняли эфир. Из остатка кристаллизацией из бензола выделили 2,9 *г* 1-метокси-2-β(2′-метил-1′-кето-Δ²-циклогексенил)этил]-Δ¹-циклогексенона-3 (VIII) с т. пл. 125—126°. Найдено: С 73,5; 73,5; Н 8,4; 8,5%. $C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено: С 73,2; Н 8,45%.

При взбалтывании метоксидикетона (VIII) с 3%-ной соляной кислотой в течение 5 мин. образуется трикетон (VI). Все попытки зациклизовать метоксидикетон (VIII): с трет.бутилатом калия в бензоле (20°, 2,5 часа), с этилатом натрия в ксилоле (кипячение 10 час.), водно-диоксановым раствором едкого кали при 20° (3 часа), с фосфорнокислым пиперидином в ксилоле (150°, 10 час.) были безуспешны: во всех случаях кетон (VIII) возвращался неизмененным.

Конденсация диенона (I) с метилдигидрорезорцином. а) С едким кали. К раствору 0,4 *г* едкого кали в 3,5 *мл* воды и 12 *мл* диоксана прибавили 5 *г* метилдигидрорезорцина, перемешивали 20 мин., добавили раствор 5 *г* диенона (I) в 5 *мл* диоксана и смесь нагревали 12 час. при 100°. Все операции проводили в токе азота. По охлаждении прибавили 2 *мл* соляной кислоты (1 : 1), перемешивали 5 мин. и 3 раза экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали раствором соды до бесцветных промывных вод, затем водой и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя в вакууме, разбавления остатка небольшим количеством эфира и кристаллизации получили 4,52 *г* (45%) трикетона (IX) с т. пл. 59—60°; λ_{max} (в спирте) 235,5 *m*μ (lg ε 4,19). Найдено: С 72,6; 72,3; Н 8,1; 8,1%. $C_{15}H_{20}O_3$. Вычислено: С 72,55; Н 8,1%.

б) С пиридином. Смесь 4 *г* диенона (I), 3,8 *г* метилдигидрорезорцина 4,5 *мл* пиридина и 3,5 *мл* ксилола нагревали в токе азота при 130—140° в течение 96 час. После обработки, описанной при получении три-

кетона (III), получено масло (2,5 *г*), из которого после 11-месячного стояния в холодильнике выделилось 0,12 *г* (1,5%) трикетона (IX) с т. пл. 54—58°. Попытки провести эту конденсацию с тритоном В не увенчались успехом.

Изомеризация трикетона (IX). а) Смесь 4,5 *г* трикетона (IX), 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, 30 *мл* толуола и 0,5 *г* *p*-толуолсульфокислоты кипятили в атмосфере азота с обратным холодильником, снабженным водоотделителем в течение 8 час. Реакционную смесь разбавили 50 *мл* эфира, промыли 4 раза водой и 7 раз раствором соды, сушили сульфатом магния и фильтровали через колонку с 30 *г* окиси алюминия. Из фильтрата после упаривания выделено 1,2 *г* (27%) изомерного кетона (XII) с т. пл. 107—108°; λ_{max} (в спирте) 292 $m\mu$ (lg ε 2,04); ИК-спектр 1739 и 1708 *см*$^{-1}$. Найдено: С 72,6; 72,7; Н 8,0; 8,0%. $C_{15}H_{20}O_3$. Вычислено: С 72,55; Н 8,1%.

б) Смесь 9,5 *мл* уксусной кислоты и 28 *мл* толуола кипятили для удаления следов воды, прибавили 4,2 *г* трикетона (IX), 0,5 *г* *p*-толуолсульфокислоты и 10 *мг* йода и вновь кипятили 15 мин. После обработки, описанной выше, получено 1,7 *г* (40%) кетона (XII) с т. пл. 107—108°.

Получение дикетона (X). Смесь 8 *г* диенона (I), 8 *г* метилдигидрорезорцина, 6 *мл* пиридина, 5 *мл* ксилола, 1,5 *мл* пиперидина и 0,7 *г* фосфорнокислого пиперидина нагревали при перемешивании в токе азота при 110—120° в течение 10 час. Реакционную смесь разбавили 50 *мл* эфира, промыли 20%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором соды, водой и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток частично закристаллизовался. Получено 4 *г* (26%) дикетона (X) с т. пл. 67—68° (из спирта); λ_{max} (в спирте) 307 $m\mu$ (lg ε 4,22); ИК-спектр 1715, 1665 и 1615 *см*$^{-1}$. Найдено: С 78,4; 78,1; Н 8,1; 8,05%. $C_{15}H_{18}O_2$. Вычислено: С 78,2; Н 7,9%.

Попытки получить дикетон (X) циклизацией трикетона (IX) с фосфорным ангидридом в уксусной кислоте привели лишь к образованию небольших количеств изомерного кетона (XII).

Получение оксикетона (XI). К раствору алкоголята (из 0,3 *г* калия и 10 *мл* трет.бутанола) прибавили 4,1 *г* метилдигидрорезорцина, перемешивали 20 мин., добавили раствор 4 *г* диенона (I) в 5 *мл* трет.бутанола и смесь кипятили в токе азота в течние 9 час. По охлаждении трет.бутанол отогнали в вакууме, остаток перемешивали 20 мин. с 25 *мл* насыщенного раствора соды и экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили сернокислым магнием, отогнали растворитель и кристаллизацией остатка из спирта выделили 0,30 *г* (5%) оксикетона (XI) с т. пл. 151—152°; λ_{max} (в спирте) 242, 302, $m\mu$; ИК-спектр 1709, 1672 *см*$^{-1}$ (в хлороформе). Найдено: С 72,50; 72,65; Н 8,4; 8,3%. $C_{15}H_{20}O_3$. Вычислено: С 72,55; Н 8,1%.

При нагревании оксикетона (XI) в уксусной кислоте с *p*-толуолсульфокислотой образуется масло, из которого не удалось выделить трициклический дикетон (X).

Конденсация диенона (I) с дигидрорезорцином. К охлажденному до 0° раствору 0,6 *г* едкого кали в 6 *мл* воды и 10 *мл* диоксана прибавили 7,3 *г* дигидрорезорцина, перемешивали 20 мин. при 20°, добавили раствор 8 *г* диенона (I) в 5 *мл* диоксана и смесь кипятили 15 час. Все операции проводили в токе азота. Реакционную массу перемешивали 10 мин. с 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и экстрагировали хлороформом. Экстракт промыли три раза теплой водой для удаления дигидрорезорцина, сушили сульфатом магния, фильтровали через колонку с окисью алюминия (20 *г*) и отгоняли растворитель. Получено 6,5 *г* (43%) дикетона (XIV) с т. пл. 79—81° (из спирта — эфира); λ_{max} 259 $m\mu$ (lg ε 4,26); ИК-спектр 1717, 1646 и 1614 *см*$^{-1}$. Соединение не растворяется в растворе соды или едкого кали и не обнаруживает подвиж-

ного водорода по Церевитинову. Найдено: C 71,3; 71,4; H 7,8; 7,8%. $C_{14}H_{18}O_3$. Вычислено: C 71,7; H 7,7%.

Получение кетола (XV). К раствору 1 *г* дикетона (IV) в 8 *мл* спирта прибавили при 20° суспензию 0,15 *г* боргидрида натрия в 10 *мл* спирта и оставили на 12 мин. Затем избыток восстановителя разложили прибавлением 2 *мл* уксусной кислоты, упаривали в вакууме, взбалтывали с водой и экстрагировали хлороформом. После сушки экстракта сернокислым магнием, фильтрования, отгонки растворителя и кристаллизации остатка из эфира получили 0,6 *г* кетола (XV) с т. пл. 131—132°; λ_{max} (в спирте) 310 $m\mu$ (lg ε 4,315); ИК-спектр 1648 $см^{-1}$. Найдено: C 77,9; 77,7; H 9,0; 9,05%. $C_{16}H_{22}O_2$. Вычислено: C 78,0; H 9,0%. 2,4-Динитрофенилгидразон с т. пл. 219—220° (из этилацетата — диоксана); λ_{max} (в спирте) 404 $m\mu$. Найдено: N 13,4%. $C_{22}H_{26}O_5N_4$. Вычислено: N 13,1%.

При гидрировании кетола с $Pd/CaCO_3$ в смеси спирта и пиридина до поглощения 1 *М* водорода получается некристаллизующаяся смесь продуктов.

Получение ацетата кетола (XV). Смесь 1,3 *г* кетола (XV) с 5 *мл* уксусного ангидрида и 6 *мл* пиридина оставили на 3 дня при 20°, отгоняли растворитель в вакууме, обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Экстракт промыли разбавленной соляной кислотой, затем водой, сушили сульфатом магния, фильтровали и упаривали. Кристаллизацией остатка из спирта получили 1,1 *г* ацетата кетола (XV); т. пл. 116—117°; λ_{max} (в спирте) 306 $m\mu$ (lg ε 4,318); ИК-спектр 1722, 1644 $см^{-1}$ (хлороформ). Найдено: C 75,1; 75,05; H 8,5; 8,3%. $C_{18}H_{24}O_3$. Вычислено: C 75,0; H 8,4%. Если проводить восстановление неочищенного дикетона (IV) и, не выделяя промежуточного кетола (XV), ацетилировать продукт реакции, то выход ацетата кетола достигает 70%.

При гидрировании ацетата кетола (XV) с $Pd/CaCO_3$ в этилацетате до поглощения 1 *М* водорода образуется смесь продуктов, из которой удалось с небольшим (2%) выходом выделить кристаллическое соединение с т. пл. 134—135°, по УФ-спектру отвечающее α,β-непредельному кетону (λ_{max} 260 $m\mu$, lg ε 4,713), но по анализу подходящему лишь к продукту полного гидрирования (найдено: C 73,8; H 9,6%. вычислено: C 73,9; H 9,7%).

Попытки превращения трициклических кетонов в тетрациклические. Были проведены попытки присоединения метилвинилкетона к дикетону (IV) в присутствии этилата натрия и трет.бутилата калия и йодметилата 3-метил-4-диметиламинобутанона-2 к дикетону (IV) по Манниху — Робинзону. Во всех случаях получали лишь высокомолекулярные продукты. Попытки присоединить метилвинилкетон к дикетону (X) в присутствии: а) этилата натрия и трет. бутилала калия при —15 и 20°. б) фосфорнокислого пиперидина в присутствии свободного пиперидина при 110—120°; в) диэтиланилина и триэтиламина при 260° (30 мин.) также не дали положительных результатов.

При взаимодействии метилвинилкетона с кетолом (XV) или его ацетатом в присутствии трет.бутилата калия возвращаются обратно исходные трициклические соединения. Такая же картина наблюдается и при конденсации с йодметилатом 3-метил-4-диметиламинобутанона-2 по Манниху — Робинзону.

ВЫВОДЫ

1. При конденсации 3-винил-Δ^2-циклогексенона (I) и 2-метил-3-винил-Δ^2-циклогексенона (II) с метилдигидрорезорцином в присутствии щелочных агентов образуются бициклические трикетоны (IX) и (III) соответственно. При конденсации диенона (II) с дигидрорезорцином имеет место образование аналогичного по строению трикетона (VI), наряду с дизамещенным производным дигидрорезорцина (VII).

2. При конденсации диенона (I) с дигидрорезорцином, в отличие от предыдущих примеров, получен продукт присоединения предположительно строения (XIV).

3. Трикетон (III) под влиянием кислых агентов легко циклизуется в трициклический дикетон (IV) или соответствующий кетол (V). Аналогично построенный трикетон (IX) в этих условиях не циклизуется, но соответствующий дикетон (X) получается конденсацией диенона (I) с метилдигидрорезорцином под влиянием фосфорнокислого пиперидина. Трикетон (VI) зациклизовать не удалось.

4. При восстановлении дикетона (IV) при помощи боргидрида натрия происходит селективное восстановление несопряженной CO группы и образуется кетол (XV).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. В. Торгов и Г. П. Верхолетова, Докл. АН СССР **112**, 1067 (1957).
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 301.
3. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 112.
4. A. Eschenmoser, J. Schreiber, S. A. Julia, Helv. chim. acta **36**, 482 (1953).
5. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Ж. общ. химии **26**, 819 (1956).
6. J. D. Cocker, T. G. Halsall, J. Chem. Soc. **1957**, 3441; C. Sannie, C. Neuville, J. J. Panouse, Bull. Soc. chim. France **1958**, 635.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

С. С. ЮФИТ и В. Ф. КУЧЕРОВ

ХИМИЯ АЦЕТАЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТАЛЯ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА С ДИКЕТЕНОМ И С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Продолжая изучение превращений ацеталей [1], мы решили исследовать реакции ацеталя уксусного альдегида с дикетеном и с ацетоуксусным эфиром в целях дальнейшего использования их в качестве нового метода удлинения углеродных цепей. Оказалось, что при взаимодействии ацеталя уксусного альдегида с дикетеном в присутствии эфирата трехфтористого бора образуется смесь продуктов, установлению строения которых, а также выяснению вероятной схемы их образования и посвящено настоящее сообщение.

Из продуктов реакции дикетена с ацеталем нами было выделено три продукта: 2-(1′-этокси)этилацетоуксусный эфир (I), 1,1,3-триэтоксибутан (II) и 2-(1′,3′-диэтокси)бутилацетоуксусный эфир III)

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-C=CH \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O-C=O \\ CH_3CH(OC_2H_5) \end{array}\right\} \rightarrow \underset{(I)}{CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{CH_3-CH-OC_2H_5}{|}}{CH}-COOC_2H_5} + \underset{(II)}{CH_3-\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2} +$$

$$+ \underset{(III)}{CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH(COOC_2H_5)-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH(CH_3)-OC_2H_5}$$

Основным продуктом взаимодействия является 2-(1′-этокси)этилацетоуксусный эфир (I), образующийся с выходом до 50% в результате прямого алкилирования дикетена с образованием новой углерод-углеродной связи. Строение его было установлено путем кислотного гидролиза в этилиденацетоуксусный эфир (IV) и этилиденацетон (V), охарактеризованные кристаллическими 2,4-динитрофенилгидразонами и спектрами.

Окончательное доказательство строения эфира (I) было получено при изучении реакции взаимодействия ацеталя уксусного альдегида с ацетоуксусным эфиром. Как было при этом впервые нами показано, эта реакция в присутствии такого катализатора, как эфират BF_3, дает с выходом до 70% 2-(1′-этокси)этилацетоуксусный эфир (I). Эта реакция может являться, по-видимому, общим методом удлинения углерод-

ной цепи

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + CH_3CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{(I)}{CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH(COOC_2H_5){-}CH(CH_3){-}OC_2H_5} \xrightarrow{HCl}$$

$$\rightarrow \underset{(IV)}{CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C(COOC_2H_5){=}CH{-}CH_3} \rightarrow \underset{(V)}{CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH_3}$$

Как будет показано ниже, в условиях реакции дикетена с ацеталем уксусного альдегида имеет место отщепление спирта от ацеталя, вследствие чего 2-(1′-этокси)этилацетоуксусный эфир (I) может образоваться как в результате прямого взаимодействия ацеталя с дикетеном, так и в результате вторичной реакции ацеталя с ацетоуксусным эфиром, получившимся при взаимодействии дикетена со спиртом. Можно было предполагать, что возникновение 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I) возможно также в результате реакций ацеталя уксусного альдегида с эфиром 3-этоксикротоновой кислоты, ацетоуксусного эфира с виниловым эфиром [2] или, наконец, дикетена с виниловым эфиром. Специальными опытами было установлено, что в первых двух случаях реакция идет лишь с незначительными выходами, а в последнем — происходит бурная полимеризация винилового эфира и распад дикетена до ацетона. Таким образом, эти реакции не могут объяснить образования 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I).

Весьма интересным оказалось образование 1,1,3-триэтоксибутана (II) при проведении реакции дикетена с ацеталем уксусного альдегида. Как не трудно видеть, возникновение этого продукта возможно только в результате димеризации исходного ацеталя под влиянием трехфтористого бора. Несмотря на то, что возможность такой димеризации под влиянием катализаторов отмечалась ранее в одном из патентов [3], мы считали необходимым изучить ее более подробно, поскольку она представляет большой самостоятельный интерес. Оказалось, что в разработанных нами условиях (см. Экспериментальную часть) ацеталь уксусного альдегида под влиянием BF_3 или смеси BF_3 с $ZnCl_2$ с выходом до 40%, считая на вошедший в реакцию ацеталь, димеризуется с образованием 1,1,3-триэтоксибутана (II), строение которого было легко доказано превращением в 2,4-динитрофенилгидразон кротонового альдегида

$$2CH_3CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{(II)}{CH_3{-}CH(OC_2H_5){-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2} + C_2H_5OH$$

Как было нами показано, реакция димеризации ацеталей в случае непредельных ацеталей может протекать и без отщепления спирта. Так, ацеталь кротонового альдегида в результате присоединения по двойной связи с выходом до 50% дает 2-(1′-этокси)-1,1,3-триэтоксигексен-4 (VI), строение которого было доказано превращением в 2-этилгексаналь, ДНФГ которого не дал депрессии с заведомым образцом

$$2CH_3CH{=}CH{-}CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH(OC_2H_5){-}CH(CH(OC_2H_5){-}CH_3){-}CH(OC_2H_5)_2$$

(VI)

Оба эти направления димеризации ацеталей являются чрезвычайно интересными для синтеза полиеновых соединений.

Наиболее трудным явилось выделение и доказательство строения третьего продукта реакции дикетена с ацеталем уксусного альдегида, который оказался способным частично разлагаться уже при перегонке в вакууме; однако нам удалось доказать, что он является продуктом присоединения 1,1,3-триэтоксибутана (II) к одной молекуле дикетена

$$\underset{\text{дикетен}}{CH_3{-}C{=}CH{-}C(=O){-}O} + \underset{(II)}{CH_3{-}CH(OC_2H_5){-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2} \rightarrow \underset{(III)}{CH_3{-}C(=O){-}CH(COOC_2H_5){-}CH(OC_2H_5){-}CH_2{-}CH(OC_2H_5){-}CH_3}$$

В соответствии с установленной выше закономерностью присоединения ацеталя уксусного альдегида к дикетену можно считать, что этот продукт имеет структуру (III), однако полученный из него 2,4-динитрофенилгидразон (т. пл. 130—131°) отвечал по анализу продукту отщепления одной молекулы спирта (VII)

$$\underset{(VII)}{CH_3{-}C(=O){-}C(COOC_2H_5){=}CH{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5){-}CH_3} \qquad \underset{(VIII)}{CH_3{-}C(=O){-}C(COOC_2H_5){=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3}$$

Непредельный кетоэфир (VII) с небольшим выходом удалось получить и непосредственно при взаимодействии дикетена с 1,1,3-триэтоксибутаном и при помощи ИК-спектра подтвердить, что он имеет структуру (VII). Однако полученный из него 2,4-динитрофенилгидразон имел т. пл. 185—186° и по анализу отвечал 2,4-динитрофенилгидразону диенового кетоэфира (VIII); УФ-спектр его показал λ_{max} 370 $m\mu$ (в гептане), что доказывает наличие в нем сопряжения карбонильной группы с диеновой системой. Все рассмотренные выше данные показывают, что продукт (III) действительно имеет приписанное ему строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие дикетена с ацеталем уксусного альдегида. К смеси 41 *г* ацеталя и 5 *мл* эфирата BF_3 добавляют раствор 16,8 *г* дикетена в 30 *г* ацеталя с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 40—50°. На следующий день смесь нейтрализуют бикарбонатом

натрия, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния и перегоняют. После двух последовательных перегонок выделено: 1) 2 *г* фракции с т. кип. до 60° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4022, содержащей 1,1,3-триэтоксибутан (II). 2,4-Динитрофенилгидразон, полученный из этой фракции, имел т. пл. 187—188° и не дал депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном кротонового альдегида; 2) 20,4 *г* фракции с т. кип. 88—94° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4306; 3) 8,8 *г* фракции с т. кип. 108—118° (3 *мм*); n_D^{20} 1,14418. Фракция 2 повторно перегнана и из нее выделено 19,7 *г* 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I) с т. кип. 84—85° (3 *мм*); n_D^{21}1,4292. Найдено: С 59,73; 59,81; Н 8,83; 8,77; (OC_2H_5) 42,5%. $C_{10}H_{18}O_4$. Вычислено: С 59,38; Н 8,97; (OC_2H_5) 44,6% *.

Полученный из (I) 2,4-динитрофенилгидразон ** (оранжевые иглы с т. пл. 163—164° из спирта) не дал депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном этилиденацетоуксусного эфира (IV) [5]. Найдено: С 50,31; 51,21; Н 4,91; 5,04; N 17,17 17,18%. $C_{14}H_{16}N_4O_6$. Вычислено: С 50,00; Н 4,80; N 16,66%.

Фракция 3 при повторных перегонках изменяется, и из нее удалось выделить только в небольшом количестве продукт с т. кип. 80—81° (1 *мм*); n_D^{20}1,4482, отвечающий по анализу 2-(1′,3′-диэтокси)бутилацетоуксусному эфиру (III). Найдено: С 61,33; 61,45; Н 8,76; 8,70; (OC_2H_5) 46,9%. $C_{14}H_{26}O_5$. Вычислено: С 61,29; Н 9,55; (OC_2H_5) 49,2%.

Полученный из этой фракции 2,4-динитрофенилгидразон после хроматографирования из Al_2O_3 имел т. пл. 131—132° (из петролейного эфира — бензол) и отвечал по составу 2,4-динитрофенилгидразону (VII); λ_{max} 355 mμ (в гептане). Найдено: С 52,46; 52,55; Н 5,60; 5,77%. $C_{18}H_{24}N_4O_7$. Вычислено: С 52,80; Н 5,86%.

Кислотный гидролиз 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I). Смесь 16 *г* 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I) и 50 *мл* 2 *N* HCl нагревалась при 60° в течение 18 час. Смесь была нейтрализована бикарбонатом и тщательно (в перколяторе) экстрагирована эфиром. Эфирный слой был высушен и перегнан. Выделено 2,5 *г* вещества с т. кип. 68—85°, из которого получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 159—160° (из этилацетата), не давший депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном этилиденацетона (V) [6]. Найдено: N 20,80; 20,85%. $C_{11}H_{12}N_4O_4$. Вычислено: N 21,22%.

Помимо этилиденацетона после повторной разгонки вышекипящих фракций получено 3,1 *г* этилиденацетоуксусного эфира (IV) с т. кип. 86—88° (7 *мм*); n_D^{20}1,4474 [2]. Найдено: С 61,44; 61,39; Н 8,07; 8,07%. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено: С 61,52; Н 7,75%. Полученный из него 2,4-динитрофенилгидразон имел т. пл. 161—162° (из спирта) и не дал депрессии с заведомым образцом.

Получение 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I). К смеси 26 *г* (0,2 *М*) ацетоусксусного эфира и 70,8 *г* (0,6 *М*) ацеталя уксусного альдегида добавляет 5 *мл* эфирата BF_3 и оставляют на сутки при комнатной температуре. Продукт реакции нейтрализуют твердым бикарбонатом натрия, фильтруют и перегоняют. Выделено 38,8 *г* исходного ацеталя и 12,0 *г* ацетоуксусного эфира. Из остатка после двукратной разгонки получено 15,9 *г* 2-(1′-этокси)этилацетоуксусного эфира (I) с т. кип. 70—73° (1,5 *мм*), n_D^{20}1,4276, что составляет 78% на вошедший в реакцию ацетоуксусный эфир. Полученный из него 2,4-динитрофе-

---

* Было найдено [4], что обычный метод анализа на этоксигруппу для подобного ряда соединений дает ошибку на 2—3%. Это было также подтверждено специальной серией анализов, любезно проведенных Н. Л. Шитиковой.

** 2,4-Динитрофенилгидразоны этоксипроизводных выпадают из 2 *N* HCl в виде масла. Для получения кристаллов масло надо экстрагировать эфиром, высушить $MgSO_4$ и отогнать эфир. Если этого недостаточно, то надо прибегнуть к хроматографии на Al_2O_3.

нилгидразон имел т. пл. 163—165° и не дал депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном этилиденацетоуксусного эфира. Кроме этого динитрофенилгидразона был выделен в небольшом количестве изомерный 2,4-динитрофенилгидразон того же состава в виде желтых игл с т. пл. 121—122° (из спирта), УФ-спектр которого показал отсутствие сопряжения (λ_{max} 346 $m\mu$). Найдено: С 50,05; 49,85; Н 4,73; 4,60%. $C_{14}H_{16}N_4O_4$. Вычислено: С 50,00; Н 4,80%.

Димеризация ацеталя уксусного альдегида. Смесь 35,4 *г* ацеталя уксусного альдегида, 3 *г* безводного $ZnCl_2$ и 3 *мл* эфирата BF_3 оставляют на трое суток при комнатной температуре, после чего нейтрализуют сухим бикарбонатом натрия, фильтруют и перегоняют. Выделено 6,6 *г* исходного ацеталя, 7,1 *г* 1,1,3-триэтоксибутана (II) с т. кип. 68—73° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4062 [7] и 4,3 *г* более высококипящих продуктов. Полученный 1,1,3-триэтоксибутан был охарактеризован в виде 2,4-динитрофенилгидразона кротонового альдегида с т. пл. 186—188° (λ_{max} 355 $m\mu$), не давшим депрессии с заведомым образцом. Помимо этого динитрофенилгидразона удалось выделить очень небольшое количество 2,4-динитрофенилгидразона 3-этоксимасляного альдегида в виде тонких золотистых пластинок с т. пл. 79—80° (водный спирт). Найдено: С 48,15; Н 5,53%. $C_{12}H_{16}N_4O_5$. Вычислено: С 48,64; Н 5,44%.

Димеризация ацеталя кротонового альдегида. К 14,4 *г* ацеталя кротонового альдегида осторожно, при охлаждении, добавляют 0,5 *мл* эфирата BF_3. После окончания бурной реакции смесь нейтрализуют бикарбонатом натрия, фильтруют и перегоняют. После двух перегонок выделено 7,3 *г* димера (VI) с т. кип. 105—108° (3 *мм*); n_D^{17} 1,4366. Найдено: С 66,40; 66,64; Н 10,83; 10,80; (OC_2H_5) 59,3%. $(C_8H_{16}O_2)_2$. Вычислено: С 66,63; Н 11,18; (OC_2H_5) 62,6%.

Взаимодействие дикетена с 1,1,3-триэтоксибутаном (II). К смеси 7,6 *г* (0,08 *М*) дикетена и 15,5 *г* (0,08 *М*) 1,1,3-триэтоксибутана добавляют 3 *мл* эфирата BF_3 так, чтобы температура не поднималась выше 30°. Через 2 часа продукт реакции нейтрализуют сухим бикарбонатом натрия, фильтруют и перегоняют. Получено 3,4 *г* ацетоуксусного эфира (подтверждено получением 2,4-динитрофенилгидразона) и 8,5 *г* фракции с т. кип. 94—140° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4502; из нее после двукратной перегонки выделен продукт с т. кип. 87—91° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4626, который по анализу отвечал веществу (VII). Найдено: С 62,73; 62,68; Н 8,59; 8,66%. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено: С 63,2; Н 8,76%.

ИК-спектр этого соединения имеет полосы поглощения при 1640 и 1725 $см^{-1}$, что подтверждает наличие в нем карбонильной и карбоксильной групп, сопряженных с двойной связью. Полученный из него 2,4-динитрофенилгидразон представляет собой темно-красные иглы с т. пл. 185—186° (из спирта), и по анализу отвечает 2,4-динитрофенилгидразону диенового кетоэфира (VIII), что подтверждается и УФ-спектром: λ_{max} 370 $m\mu$ (в гептане). Найдено: С 52,88; 53,12; Н 5,06; 5,28%. $C_{16}H_{18}N_4O_6$. Вычислено: С 53,1; Н 4,96%.

ВЫВОДЫ

1. Ацеталь уксусного альдегида при реакции с дикетеном в присутствии эфирата BF_3 дает в качестве главного продукта 2-(1′-этокси)этилацетоуксусный эфир (I). Побочно образуются 1,1,3-триэтоксибутан (II) и 2-(1′,3′-диэтокси)бутилацетоуксусный эфир (III).

2. Изучена реакция ацеталя уксусного альдегида с ацетоуксусным эфиром, приводящая с хорошим выходом к 2-(1-этокси)этилацетоуксусному эфиру (I).

3. На примере ацеталей уксусного и кротонового альдегидов показана возможность димеризации ацеталей, приводящая к соединениям, могущим представлять интерес для синтеза полиеновых соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Яновская, С. С. Юфит и В. В. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 7, 1246.
2. З. И. Торгашина и А. А. Наумчук, Ж. общ. химии **26**, 3353 (1956); пат. США 2736741 (1956).
3. Пат. ФРГ 849241 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 2992.
4. P. Johnson и др., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 964 (1940).
5. E. Knoevenagel, Ber. **31**, 735 (1898).
6. В. И. Есафов и В. В. Серговская, Ж. общ. химии **19**, 1720 (1949); E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1949**, 1419.
7. И. Н. Назаров, С. М. Макин и Б. К. Крупцов, Докл. АН СССР **122**, 82 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Н. И. ШУЙКИН и Г. К. ВАСИЛЕВСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ α-ИЗОБУТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНА

Каталитическая дегидратация гомологов тетрагидрофурана с целью получения диеновых углеводородов изучалась в основном на примере самого тетрагидрофурана и его ближайшего гомолога тетрагидросильвана. При проведении дегидратации тетрагидрофурана и тетрагидросильвана на кислотных катализаторах NaH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, смеси борной и фосфорной кислот [1] получаются соответственно бутадиен и пиперилен с высокими выходами до 88—91% [2]. При этом некоторыми авторами [2, 3] указывалось, что проведение дегидратации при пониженном давлении (30 *мм* рт. ст.) ведет к увеличению выхода диенов. В работе Шуйкина, Тулупова и Бельского [3] по дегидратации тетрагидросильвана на титаноглиноземном катализаторе при 500—600° и давлении 20—30 *мм* было найдено, что этот катализатор проводит реакцию с образованием диенов как открытого, так и циклического строения. Кроме того, авторы пришли к заключению, что циклопентадиен образуется из тетрагидросильвана непосредственно, а дегидратация последнего в пиперилен идет независимо и параллельно. При проведении дегидратации этилтетрагидрофурана в тех же условиях Шуйкин и Бельский [4] получили смесь диеновых углеводородов с выходом 66%, из которой, наряду с диенами открытого строения, были выделены β-метилциклопентадиен и циклогексадиен-1,3, а также бензол, образующийся, по-видимому, в результате дегидрирования последнего.

Мы поставили перед собой задачу изучить дегидратацию более сложного гомолога тетрагидрофурана — α-изобутилтетрагидрофурана. Проводя эту реакцию на титаноглиноземном катализаторе, мы ожидали образования диеновых углеводородов, представляющих собой смесь 6-метилгептадиена-1,3 с продуктами его дегидроциклизации. Однако взятый нами для исследования α-изобутилтетрагидрофуран при 600 и 550°, давлении 20—30 *мм* и объемной скорости 0,1 час$^{-1}$ подвергался в значительной степени глубокому крекингу, в результате чего мы получали жидкие катализаты с выходом всего 25—30%; они представляли собой сложную смесь высококипящих, быстро осмоляющихся углеводородов. После этого, снизив температуру дегидратации до 400° и уменьшив время контакта, мы получили жидкий катализат с выходом 95%; он содержал в отдельных фракциях, выкипающих в пределах 121,7—136°, от 81,0 до 92% диеновых углеводородов.

Таким образом, исходя из пентозансодержащего сырья, переходя через стадии фурфурола, гомологов фурана и их тетрагидропроизводных, можно получать значительные количества непредельных углеводородов, в частности диенов. Дальнейшей задачей является изыскание условий направленного течения реакции каталитической дегидратации гомологов тетрагидрофурана с образованием менее сложной смеси диенов и алкенов, допускающей выделение индивидуальных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный α-изобутилтетрагидрофуран был синтезирован по следующей схеме:

Фурфурол (фурил—CHO) + $(CH_3)_2$CHMgBr → фурил—CH(OH)—CH(CH_3)—CH_3 (I) $\xrightarrow[Pd-C]{H_2, 250°}$

→ фурил—CH_2—CH(CH_3)—CH_3 (II) $\xrightarrow[Ni-Al]{H_2, 125°}$ тетрагидрофурил—CH_2—CH(CH_3)—CH_3 (III)

Изопропилфурилкарбинол (I) имел т. кип. 88—90° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4777 и d_4^{20} 1,0310 [5]. Далее он подвергался селективному гидрированию на палладированном угле при 250° в α-изобутилфуран (II) по методу, предложенному Шуйкиным и Бельским [5] для спиртов фуранового и бензольного рядов. При этом α-изобутилфуран был получен с выходом 65%; он имел т. кип. 128° (746 *мм*); d_4^{20} 0,8784 и n_D^{20} 1,4420 [5]. α-Изобутилфуран был прогидрирован затем в α-изобутилтетрагидрофуран (III) на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при 125°. Полученный практически с количественным выходом α-изобутилтетрагидрофуран кипел при 148—149° (746 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4265 и d_4^{20} 0,8484 [5].

Катализатор для дегидратации α-изобутилтетрагидрофурана готовился тщательным растиранием в ступке двуокиси титана с влажной окисью алюминия, взятой в количестве 5%. Затем смесь окисей формовалась в виде таблеток и прокаливалась при 600° в течение 3 час.

Дегидратация α-изобутилтетрагидрофурана проводилась при 400° и давлении 25—30 *мм* с объемной скоростью 0,25—0,30 $час^{-1}$; с этой целью он пропускался порциями по 50 *г*, после чего катализатор регенерировался окислением в токе воздуха при 550—600° в течение 2 час. Выход сырого катализата составлял 95%, а после отделения от воды — 78%. Катализат сушился и разгонялся на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Результаты фракционирования представлены в таблице.

Таблица

Свойства фракций, выделенных разгонкой продуктов дегидратации α-изобутилтетрагидрофурана

Номер фракции	Т. кип. в °C при 746 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Содержание в %		Выход	
					диенов	алкенов	в *г*	в % на катализат
I	63—84	1,3926	0,7111	128	10,7	55,4	2,05	2,7
II	84—91	1,4003	0,7071	135,8	2,6	68,2	4,24	5,4
III	91—96	1,4060	0,7140	129,6	8,2	69,5	1,45	1,9
IV	96—112	1,4150	0,7335	147,7	3,3	84,2	7,01	9,0
V	112—114	1,4145	0,7605	133,6	30,9	44,7	2,88	3,7
VI	114—117	1,4161	0,7231	125,7	28,0	54,4	4,36	5,7
VII	117—121,7	1,4253	0,7488	167	29,0	70,1	6,73	8,7
VIII	121,7—125	1,4387	0,7764	151,5	91,5	—	11,27	14,4
IX	125—130	1,4473	0,7737	194,5	92,0	—	4,88	6,3
X	130—136	1,4628	0,7733	142,6	81,0	—	11,59	14,8
XI	136—150	1,4587	0,8227	65,4	12,0	31,1	7,38	9,5
XII	Смолистый остаток	—	—	—	—	—	10,0	13,0

В каждой фракции определялось содержание диеновых углеводородов по методу Кауфмана с сотрудниками [6]. Для этого навеска вещества в течение 8 час. нагревалась в колбочке с обратным холодильником с избытком малеинового ангидрида; затем не вступивший в реакцию малеиновый ангидрид растворялся в воде и в виде малеиновой кислоты оттитровывался 0,1 N раствором едкого натра. Содержание алкенов во фракциях определялось по Кауфману — Гальперну [7]. Расчет содержания алкенов в присутствии диенов проводился по формуле, приведенной в работе Тимофеевой, Клейменовой и Добрыниной [8]:

$$H = \frac{NM}{160} - 1{,}2D,$$

где H — содержание алкенов в вес. %; N — бромное число; M — молекулярный вес алкена; D — содержание диенов в вес. %; 1,2 — экспериментально найденный коэффициент.

На основании свойств фракции VII и VIII можно предположить присутствие в них 6-метилгептадиена-1,3, который должен быть основным продуктом дегидратации α-изобутилтетрагидрофурана. В литературе, относящейся к 1896 г. [9], для этого диена приводятся лишь т. кип. 116—118° и d_{22} 0,741. Однако следует иметь в виду, что в этих фракциях могут также присутствовать соответствующие 6-метилгептены (продукты перераспределения водорода), а также диметилциклогексадиены и диметилциклогексены. Вероятно, циклические диены присутствуют и во фракциях VIII и IX. Выделить их ректификацией не удалось. Как видно из приведенных данных, дегидратация α-изобутилтетрагидрофурана в принятых условиях сопровождается перераспределением водорода, что приводит к появлению в катализате алкенов и цикленов. Нами была сделана попытка выделить образовавшиеся алкены из тех фракций, в которых содержание их было достаточно велико. С этой целью фракции IV и VII в течение 8 час. нагревались в колбе с обратным холодильником с малеиновым ангидридом, взятым в двукратном количестве по отношению к диенам этих фракций. Затем смесь, содержащая избыток малеинового ангидрида, алкены и аддукт диеновых углеводородов с малеиновым ангидридом, отфильтровывалась от последнего; алкены тщательно промывались 10%-ным раствором соды от малеинового ангидрида, сушились хлористым кальцием и перегонялись над натрием.

Алкены из фракции IV имели т. кип. 96—104° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4140 и d_4^{20} 0,7127; эта смесь, по-видимому, содержала гептен-3 [9] с примесью метилциклогексенов. Алкены из фракции VII с т. кип. 116—118° (748 *мм*) имели n_D^{20} 1,4234 и d_4^{20} 0,7426; эта смесь содержала 6-метилгептен-3 [9], вероятно, с примесью диметилциклогексена. Фракция XI была обработана серной кислотой до полного удаления непредельных углеводородов, остаток (4,1 *г*) был промыт водой и высушен хлористым кальцием. При перегонке его над натрием он кипел при 146—148° (740 *мм*); судя по свойствам (n_D^{20} 1,4272 и d_D^{20} 0,8490), это вещество представляло собой неизмененный α-изобутилтетрагидрофуран.

ВЫВОДЫ

1. При дегидратации α-изобутилтетрагидрофурана на титаноглиноземном катализаторе при 400°, давлении 20—30 *мм* и объемной скорости 0,25—0,30 час$^{-1}$ получен катализат, содержащий во фракциях, выкипающих в пределах 121,7—128°, до 92% диеновых углеводородов.

2. Одновременно с дегидратацией α-изобутилтетрагидрофурана происходит перераспределение водорода среди продуктов реакции, в результате чего образуются алкены состава C_7—C_8.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. U. de Melle, H. Guinot, Франц. пат. 811695 (1936); C. **1937**, II, 168, Англ. пат. 506038 (1938); Chem. Abstr. **33**, 9328 (1939); U. de Melle, Франц. пат. 942088 (1949); Chem. Abstr. **45**, 632 (1951).
2. A. Burnette, Iowa State Coll. J. Sci. **19**, 9 (1944); Chem. Abstrs **39**, 833 (1945).
3. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов и И. Ф. Бельский, Ж. общ. химии **25**, 1175 (1955).
4. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Bull. Soc. chim. France **1956**, 1556; Докл. АН АзССР **14**, 115 (1958).
5. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, Докл. АН СССР **117**, 95 (1957); Ж. общ. химии **26**, 2716 (1956).
6. H. P. Kaufmann, J. Baltes, Fette und Seifen **43**, 93 (1936); H. P. Kaufmann, H. Heinz, Fette und Seifen **51**, 258 (1944); К. Бауер, Анализ органических соединений, ИЛ, М., 1953, стр. 22.
7. Г. П. Кауфман, Исследования в области химии жиров, Изд. Пищепром, 1937; Г. Д. Гальперн, Труды Института нефти АН СССР **4**, 116, 131 (1954).
8. Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 122.
9. M. H. Fournier, Bull. Soc. chim. France **15**, 400 (1896); Faraday's Encyclopedia of Hydrocarbon Compounds, C_7, C_8, London, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Д. И. ДИМИТРОВ

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ Н.БУТИЛБЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА

В предыдущем сообщении [1] было найдено, что в процессе окисления н.бутилбензола и н.амилбензола при помощи щелочного раствора перманганата калия происходит разрыв между α- и β-углеродными атомами боковой цепи с получением бензойной и соответственно пропионовой и н. масляной кислот. Полученные жирные кислоты в свою очередь подвергаются окислению [2, 3], превращаясь в уксусную кислоту. Вместе с этой кислотой в продукте окисления н. амилбензола была найдена и пропионовая кислота. Отсюда можно предположить, что имеется возможность разрыва боковой цепи в другом месте, кроме указанного. В литературе почти не затронут вопрос о поведении более длинных боковых цепей алкилбензолов в условиях окислительного воздействия перманганата калия. Разрыв между α- и β-углеродными атомами боковых цепей рассматривается как само собой разумеющийся. Обычно принимается также, что перманганат калия не расщепляет ароматических колец бензольных углеводородов. Несмотря на это, Куллис и Ладбури наблюдали расщепление ароматических колец ксилолов [4] под действием перманганата калия в 54,2%-ной уксусной кислоте; в случае толуола [5], этилбензола [6] и н. изопропилбензолов [7] они подобного расщепления не нашли, но считали его возможным.

В настоящей работе рассматривается вопрос о поведении бензольных колец и алкильных боковых цепей ароматических углеводородов в реакции окисления на основании изучения состава кислот, полученных при окислении н. бутилбензола и толуола при помощи раствора перманганата калия в следующих средах: а) 1 *N* раствор серной кислоты; б) 1 *M* фосфатный буфер с pH 7; в) 1 *M* фосфатный буфер с pH 10; г) 1 *N* углекислый натрий; д) 1 *N* раствор едкого кали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

н. Бутилбензол был получен из н. бромбутана и бромбензола при помощи натрия [8]. Все применяемые реактивы, включая толуол, были «ч. д. а». Буферные растворы изготовлялись посредством смешения в подходящих соотношениях 1 *M* растворов KH_2PO_4 и NaOH; при этом кислотность среды определялась при помощи универсальной индикаторной бумаги.

При проведении опытов смесь 0,5 *мл* н. бутилбензола или толуола и 100 *мл* раствора перманганата калия в какой-нибудь из указанных сред перемешивалась при помощи магнитной мешалки при температуре и продолжительности, указанных в табл. 1 и 2. После истечения предусмотренного времени непрореагировавший перманганат немедленно разрушался добавлением щавелевой кислоты. Если среда нейтральная или щелочная, добавляли избыток серной кислоты. Для разложения избытка непрореагировавшей щавелевой кислоты добавляли немного

Таблица 1

Окисление н. бутилбензола

Номер опыта	Условия опытов: среда окисления	температура в °С	продолжительность опыта в мин.	Присутствует или нет непрореагировавший н. бутилбензол после опыта	Найденные кислоты: уксусная	пропионовая	масляная	бензойная
1	6%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *N* H_2SO_4	30	30	Да	+	+	+	+
2	То же	30	45	»	+	+	+	+
3	» »	30	145	Нет	+	+		+
4	» »	80	60	»	+	+	+	+
5	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *M* фосфорного буфета с pH 7	80	85	»	+	+		+
6	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 N фосфатного буфета с pH 10	80	85	Да	+	+		+
7	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *N* Na_2CO_3	30	10	»	+			
8	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде	30	90	?	+		+?	
9	То же							
	1 N раствора KOH	30	30	Да	+?			+

Таблица 2

Окисление толуола

Номер опыта	Условия опытов: среда окисления	температура в °С	продолжительность окисления в мин.	Присутствует или нет непрореагировавший толуол после опыта	Найденные кислоты: уксусная	бензойная
10	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *N* H_2SO_4	30	45	Да	+	+
11	То же	30	150	»	+	+
12	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *M* фосфатного буфета с pH 7	30	30	»	+?	+
13	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *M* фосфатного буфета с pH 10	30	30	»	+?	+
14	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *N* Na_2CO_3	30	300	»	»	+
15	4%-ный раствор $KMnO_4$ в среде 1 *N* KOH	30	30	»		+

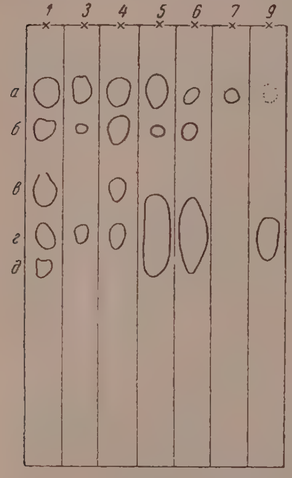
раствора пермаганата до получения неисчезающего коричневого осадка. После фильтрования осадка раствор экстрагировали эфиром в аппарате непрерывной экстракции в течение 8 час. После высушивания эфир отгоняли, к остатку добавляли по каплям 0,5 *мл* 25%-ного раствора аммиака, избыток аммиака и остатки эфира удаляли испарением, а полученный раствор аммонийных солей фильтровали в стеклянную ампулку для сохранения.

Растворы аммонийных солей анализировались на присутствие органических монокарбоновых кислот посредством хроматографии на бумаге Ватман № 1 с растворителем н. бутанол (1,5 *N* аммиак) [9] обычным способом. Опыты велись исключительно нисходящим методом Пятна кислот обнаруживались при помощи индикатора метилрота [10]. Кислоты были идентифицированы главным образом при помощи свидетелей. Наблюдаемые величины, в общем более высокие, чем литературные, имели следующие значения: уксусная кислота 0,13, про-

пионовая кислота 0,23, н. масляная кислота 0,36, бензойная кислота 0,45, н. валериановая кислота 0,52. Полученные данные сведены в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 1 и фиг. 1 * видно большое влияние среды на состав кислот, полученных при окислении н. бутилбензола. В этом отношении наблюдаются три типических случая.

1. Окисление н. бутилбензола в среде 1 N раствора серной кислоты. Из доказанных пяти кислот первичными продуктами окисления являются только н. валериановая, н. масляная, бензойная и частично пропионовая кислоты. На отдельном опыте показано, что н. масляная кислота не является продуктом окисления н. валериановой кислоты. Пропионовая кислота является первичным продуктом, поскольку она образуется одновременно с бензойной кислотой, однако она получается как вторичный продукт при β-окислении [2] н. валериановой кислоты. Уксусная кислота, вероятно, получилась при β-окислении [2] н. валериановой и н. масляной кислот, так же как и при окислении пропионовой кислоты [3].



Фиг. 1. Хроматограммы продуктов окисления н.бутилбензола:
а — уксусная кислота; *б* — пропионовая кислота; *в* — масляная кислота; *г* — безойная кислота; *д* — валериановая кислота

На основании всего сказанного можно принять, что при окислении в среде 1 N серной кислоты н. бутилбензол расщепляется по крайней мере в следующих трех направлениях: а) расщепление ароматического кольца. В результате этого получается н. валериановая кислота; б) разрыв связи между ароматическим кольцом и боковой цепью; продуктом является н. масляная кислота; в) разрыв между α- и β-углеродными атомами боковой цепи; при этом образуются бензойная и пропионовая кислоты. Для наблюдния всех трех направлений расщепления необходимо, чтобы процесс окисления продолжался как можно меньше времени. В противном случае н. валериановая кислота (опыт 4), а также н. масляная кислота (опыт 3) будут окисляться далее с образованием низших продуктов окисления и их обнаруживание станет невозможным.

2. Окисление н. бутилбензола в средах 1 M фосфатных буферных растворов. Полученные результаты находятся в согласии с результатами опытов, описанных в предыдущем сообщении [1]. Может быть здесь имеет место только расщепление между α- и β-углеродными атомами. Полученная при этом пропионовая кислота окисляется вторично до уксусной. К этой группе надо отнести также результаты опытов в среде 1 N едкого кали. Наличие бензойной кислоты, которая получается в этом случае (опыт 9), указывает на разрыв только или преимущественно между α- и β-углеродными атомами. Ничтожно малое количество уксусной и отсутствие пропионовой кислоты объясняется почти полным окислением последней [3]. Результаты, полученные в средах с pH 7 и 10, нельзя отождествлять с результатами опыта 4, проведенного в среде с pH 1. Из фиг. 1 видно, что пятна бензойной кислоты на хроматограмме продуктов, полученные в среде с pH 7 и 10, значительно больше пятен уксусной кислоты. В то же время на хроматограмме продукта опыта 4 пятна уксусной и бензойной кислот имеют почти равную поверхность. Тот же результат

* Номера хроматограмм совпадают с номерами соответствующих опытов.

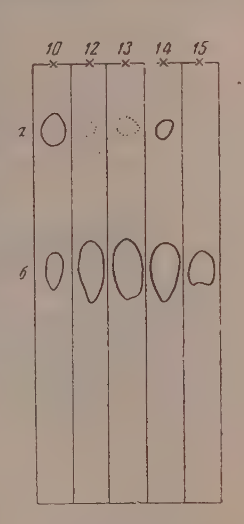
должен быть в том случае, если в средах с pH 7 и 10 происходит преимущественно расщепление между α- и β-углеродными атомами.

В. Окисление н. бутилбензола в среде 1 N раствора карбоната натрия. Единственный найденный кислый продукт окисления — уксусная кислота. Отсутствие бензойной кислоты говорит против предположения о разрыве боковой цепи между α- и β-углеродными атомами. Присутствие уксусной кислоты объясняется, по-видимому первоначальным получением н.масляной или н.валериановой кислот, если при этом скорость их дальнейшего окисления в этой среде намного больше скорости гетерогенного окисления н.бутилбензола в тех же условиях. Результаты окисления толуола (табл. 2, фиг. 2) подтверждают возможность расщепления ароматического кольца. В отличие от окисления н.бутилбензола, при окислении толуола в среде углекислого натрия, получается наряду с уксусной кислотой и бензойная кислота. Это объясняется различиями в скоростях окисления промежуточных [4—7] α-карбонильных соединений:

$$C_6H_5—CH_3 \rightarrow C_6H_5CHO$$

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH—CH_3 \rightarrow C_6H_5—CO—CH_2CH_2—CH_3$$

Окисление бензальдегида до бензойной кислоты — легко протекающая реакция, скорость которой, вероятно, выше скорости разрыва связи между ароматическим кольцом и боковой цепью. Окисление же пропилфенилкетона возможно только с разрывом одной или двух углеродных связей карбонильной группы. Полученные результаты хорошо согласуются с предположением о разрыве связи между ароматическим кольцом и боковой цепью пропилфенилкетона.



Фиг. 2. Хроматограммы продуктов окисления толуола:

а — уксусная кислота; *б* — бензойная кислота

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние среды на направление окислительного расщепления н. бутилбензола и толуола под действием перманганата калия.
2. Наряду с окислительным расщеплением боковой цепи имеет место также расщепление ароматического кольца.

Химико-технологический институт
София — Болгария

Поступило
23.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Димитров, Годишник на Химико-технологическия институт, т. IV, кн. 1I (1957), стр. 95—99.
2. O. Neunhoeffer, J. Rath, J. prakt. Chem. № 1—2, 84 (1955).
3. P. Nahinsky, S. Ruben, C. I, 2755 (1942).
4. C. F. Cullis, J. W. Ladbury, J. Chem. Soc. **1955**, 1407.
5. C. F. Cullis, J. W. Ladbury, J. Chem. Soc. **1955**, 555.
6. C. F. Cullis, J. W. Ladbury, J. chem. Soc. **1955**, 2850.
7. C. F. Cullis, J. W. Ladbury, J. Chem. Soc. **1955**, 4186.
8. Синтезы органических препаратов, сб. 3, М., 1952.
9. F. Braun, L. P. Hall, Nature **166**, 66 (1950)
10. M. E. Fewster, D. A. Hall, Nature **168**, 78 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ, А. П. КАВУНЕНКО и Б. А. ДОЛГОПЛОСК

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

СООБЩЕНИЕ 17. ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ СРЕДЫ НА ПЕРВИЧНУЮ РЕКОМБИНАЦИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Как известно, основными продуктами термического разложения метилфенилтриазена в насыщенных углеводородах являются, наряду с количественно выделяющимся при этой реакции азотом, метан и метиланилин:

$$C_6H_5NHN{=}NCH_3 \begin{array}{l} \nearrow CH_4 \\ \searrow C_6H_5NHCH_3 \end{array}$$

Представляется наиболее вероятным, что метиланилин образуется в результате первичной рекомбинации свободных радикалов $CH_3^{\cdot}$ и $C_6H_5NH^{\cdot}$. В пользу этого допущения говорит независимость выхода алкиланилинов при разложении различных жирноароматических триазенов от реакционноспособности алкильных свободных радикалов, возникающих в ходе распада триазенов [1].

В недавно опубликованной работе [2] нами были приведены первые данные, показывающие, что при проведении разложения метилфенилтриазена в системах углеводород — полимер выход метана понижается с увеличением вязкости среды. Было также установлено, что разложение метилфенилтриазена в системе, обладающей очень высокой вязкостью, приводит к резкому возрастанию выхода метиланилина. Указанные разультаты привели к заключению о существенном влиянии вязкости среды на глубину реакции первичной рекомбинации свободных радикалов. Настоящее исследование имело своей целью изучение зависимости выхода метана и метиланилина, при термическом разложении метилфенилтриазена в системе кумол — полистирол, от молекулярного веса и концентрации полимера. Как нами показано, проведение этой реакции в растворах, содержащих 60% полистирола с молекулярным весом от 5000 до 200 000, вызывает практически одинаковое уменьшение выхода метана по сравнению с данными, полученными для чистого растворителя. Это явление, однако, не связано с увеличением выхода метиланилина, который остается при этом на том же уровне, что и в отсутствие полимера. Только в растворе полистирола с молекулярным весом 600 000, при сохранении концентрации полимера 60%, выход метиланилина существенно повышается, чему соответствует резкое падение выхода метана (табл. 1).

Из приведенных данных следует, что изменение выхода метана в растворах, содержащих полистирол с молекулярным весом до 200 000, не может рассматриваться как результат увеличения вязкости среды, так как это неизбежно привело бы к увеличению выхода продукта первичной рекомбинации — метиланилина. Уменьшение выхода метана в

опытах 2—4 следует приписать различию в относительной активности олистирола и кумола как доноров водорода, что согласуется с литера-урными данными о меньшей подвижности Н-атомов в полистироле по равнению с кумолом [3] *. С этой точкой зрения согласуются также езультаты, полученные для выхода метана, в системах, содержащих олистирол в значительно меньших концентрациях. Нами показано, что в этих случаях наблюдается уменьшение выхода метана, которое за-исит только от концентрации, но не от молекулярного веса полимера табл. 2).

Таблица 1

Выход основных продуктов превращения свободных радикалов при термическом зложении метилфенилтриазена в системе кумол—полистирол при 110°

онцентрация триазена 4 вес. % к сумме полимера с растворителем)

опыта	Полистирол		Выход % от теорет.			
	молекулярный вес	концентрация, вес. %	метан	сумма аминов	анилин	метиланилин
	—	—	51,3	84,0	62,0	22,0
	5000	60	30,5	Не определялись		
	80000	60	28,8	81,0	56,0	25,0
	200000	60	29,5	83,3	59,5	23,8
	600000	60	13,6	89,0	53,0	36,0

Таблица 2

Выход метана при термическом разложении метилфенилтриазена в системе кумол—полистирол при 110°

(концентрация триазена 4 вес. % к сумме полимера с растворителем)

Молекулярный вес полистирола	Концентрация полистирола, вес. %	Выход метана, % от теорет.
5 000	5	49,2
600 000	5	50,5
5 000	20	40,3
600 000	20	40,5

Напротив, факты, установленные для системы с наибольшей вязко-тью (табл. 1, опыт 5), отчетливо показывают, что в высоковязких сре-ах скорость диффузии свободных радикалов из «клетки» заметно па-ает, что приводит к резкому увеличению роли реакции первичной ре-омбинации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в ампулах с тубусом и отводом, соединенным с езовой бюреткой. После окончания распада триазена, на что требует-я 8—9 час., через тубус заливалась вода и содержимое ампулы про-аривалось для удаления «застрявшего» в полимере газа. Метан опре-елялся сжиганием пробы газа над окисью меди.

Для определения выхода аминов к реакционной смеси по окончании азложения метилфенилтриазена добавлялся керосин (фракция с кип. 170—200°), что позволяло полностью отгонять амины. Соотноше-ие между анилином и метиланилином в керосиновом отгоне устанавли-алось по методу Щетининой [5]. Ввиду того, что методика определения етана и аминов требует различных способов обработки реакционной меси, для установления выхода указанных продуктов ставились раз-ельные опыты, условия проведения которых были идентичными. Ниже риводятся данные для двух типичных опытов: а) 0,259 *г* метилфенил-риазена разложено при 110° в растворе, содержащем 2,2 *г* кумола и 3 *г* полистирола с молекулярным весом 80 000. Объем выделившегося аза 73 *мл* НТД. Содержание метана в газе 16,4% (выход 28,1% от орет.); б) 2,114 *г* метилфенилтриазена разложено при 110° в растворе, одержащем 20 *г* кумола и 30 *г* полистирола (*М* 80 000). Смесь аминов

* Следует полагать, что здесь приобретает существенное значение присоединение тильных свободных радикалов к ароматическому ядру, протекающее в определенных ловиях в заметной степени [4]. Подобное допущение необходимо для объяснения щего уменьшения баланса по радикалам $CH_3\cdot$ в опытах 3—4.

извлечена из керосиновой фракции концентрированной соляной кислотой. На титрование йода, выделившегося при обработке солянокислого раствора аминов бромид-броматным методом, пошло (в пересчете на весь объем) 256,6 *мл* раствора гипосульфита 0,1059 *N*, что отвечает общему выходу аминов 81,0% от теорет. При диазотировании смеси аминов выделилось (в пересчете на весь объем) 198,7 *мл* азота НТД. Выход анилина — 56,0% от теорет., метиланилина (по разности) — 25% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость выхода метана и метиланилина, образующихся при термическом разложении метилфенилтриазена в системе кумол — полистирол, от концентрации и молекулярного веса полимера.

2. В системах, обладающих особенно высокой вязкостью, значительно возрастает роль первичной рекомбинации свободных радикалов, что проявляется в увеличении выхода метиланилина при одновременном уменьшении выхода метана.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
7.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов Ж. общ. химии 24, 1775 (1954).
2. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская и Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР 120, 783 (1958).
3. R. Mesrobian, A. Tobolsky, J. Polymer Sci. 2, 463 (1947); В. М. Юрьев А. Н. Праведников и С. С. Медведев, Докл. АН СССР 124, 335 (1959).
4. M. Szwarc, J. Polymer Sci. 16, 367 (1955).
5. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1949, стр. 166.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

В. М. БЕЛИКОВ, С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, Ц. Б. КОРЧЕМНАЯ, С. С. НОВИКОВ и В. А. КЛИМОВА

ТАУТОМЕРИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФИНИЛНИТРОМЕТАНА

Изучение таутомерии алифатических нитросоединений привлекало внимание многих исследователей. Это неудивительно, так как выяснение механизма таутомерных превращений проливает свет на один из кардинальных вопросов теоретической органической химии — вопрос о двойственной реакционной способности органических соединений. В настоящее время в соответствии с общими принципами протолитических равновесий принята следующая схема таутомерных превращений нитросоединений (см., например, [1]):

$$\underset{\text{Нитро-форма}}{R_2CHNO_2} + B \overset{K_N}{\rightleftarrows} R_2C{=}NOO^- + BH^+ \overset{K_A}{\rightleftarrows} \underset{\text{Аци-форма}}{R_2C{=}NOOH} + B, \qquad (1)$$

где B — основание; K_N и K_A — константы диссоциации нитро- и аци-формы соответственно. Эта схема, дающая лишь упрощенное представление о существе процесса, приводит к ряду противоречий. В самом деле, принимая эту схему, мы вынуждены были бы согласиться с рядом допущений, не подтвержденных экспериментальными фактами.

При изучении процесса изомеризации аци-формы в нитро-форму все исследователи, занимавшиеся этими вопросами, принимали: а) что в равновесии в качестве кинетической ступени принимает участие только один анион $RCH{=}NOO^-$, общий для аци- и нитро-формы, и б) что равновесие между аци-формой и ее анионом устанавливается мгновенно и, следовательно, диссоциация аци-формы не может являться стадией, определяющей скорость изомеризации аци-формы в нитро-форму. В качестве стадии, определяющей эту скорость, принимается процесс рекомбинации аниона и протона с образованием нитро-формы. Надо заметить, что эти допущения неоднократно подвергались сомнению, но экспериментальных работ с целью их проверки поставлено не было. Единственная работа, посвященная выяснению этого вопроса, принадлежит Марону и Ля-Мер [1]. Однако интерпретация этими авторами своих экспериментальных результатов была неправильной, как показали позднее Пирсон и Диллон [2].

Противоречивость схемы (1) проявляется, например, при попытке связать кислотность мононитроалканов с природой алкильных заместителей. Так, в ряду CH_3NO_2, $CH_3CH_2NO_2$ и $(CH_3)_2CHNO_2$ на основании индуктивного влияния метильных групп следовало бы ожидать, что легкость диссоциации нитро-формы с образованием аниона $R_2C{=}NOO^-$ [уравнение (1)] будет понижаться и, следовательно, кислотность при переходе от нитрометана к нитроэтану и далее к 2-нитропропану будет убывать. В действительности наблюдается обратное явление. Для объяснения этого противоречия Тэрнбулл и Марон [3]

приняли гипотезу о существовании второго аниона, находящегося в равновесии с анионом аци-формы, выдвинутую Педерсеном [4] и Юнеллом [5]. При этом допущении уравнение (1) приобретает вид:

$$R_2CHNO_2 + B \underset{k_{NR}^{BH^+}}{\overset{k_{ND}^{B}}{\rightleftarrows}} R_2C^-NO_2 + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R_2C{=}NOO^- + BH^+ \underset{k_{AD}^{B}}{\overset{k_{AR}^{BH^+}}{\rightleftarrows}} R_2C{=}NOOH + B$$

Индексы у констант скоростей k относятся: A и N — к аци- и нитроформе соответственно: D и R — к реакциям диссоциации и рекомбинации; значки B и BH^+ — означают соответственно основание или кислоту, скорость взаимодействия с которыми описывает данная константа.

Обозначим константы диссоциации

$$K_N = \frac{[R_2C{=}NOO^-][H_3O^+]}{[R_2CHNO_2]}$$

$$K'_N = \frac{[R_2C^-NO_2]\,[H_3O^+]}{[R_2CHNO_2]} = \frac{k_{ND}^{H_2O}}{k_{NR}^{H_3O^+}}\,[H_2O]$$

$$K_A = \frac{[R_2C{=}NOO^-]\,[H_3O^+]}{[R_2C{=}NOOH]} = \frac{k_{AD}^{H_2O}}{k_{AR}^{H_3O^+}}\,[H_2O]$$

Приведенные здесь обозначения сохранены во всем дальнейшем изложении.

Константа равновесия между двумя анионами выразится следующим образом:

$$K = \frac{[R_2C{=}NOO^-]}{[R_2C^-NO_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Если K велико, то, как показали Тэрнбулл и Марон [3], измеряемая константа диссоциации нитро-формы K_N связана с K'_N выражением

$$K = \frac{K_N}{K'_N} - 1 \qquad (2)$$

Повышенное сродство к протону, возникающее при замене H на CH_3 в CH_3NO_2 и вызывающее понижение K_N, эквивалентно понижению сродства углерода к электрону и, следовательно, замещение должно способствовать образованию $R_2C{=}NOO^-$ за счет $R_2C^-NO_2$, т. е. увеличению K. Поскольку увеличение K может перевесить уменьшение K'_N константа K_N может заметно расти с замещением, что и наблюдается в действительности.

Другое объяснение влияния замещения на кислотность нитроалканов было дано Уэландом и Фарром [6], полагавшими, что в основе этого явления лежит различие в диэлектрических свойствах среды и молекулы (групп CH_3). Это объяснение кажется нам мало вероятным, так как различие должно было бы сохраняться и в других гомологических рядах. Однако в ряду 1,1-динитроалканов наблюдается понижение кислотности при переходе от динитрометана [7] к 1,1-динитроэтану [8, 9].

Таким образом, из рассмотрения литературных данных можно сделать вывод, что считающееся общепринятым положение о существовании лишь одного типа аниона нитросоединения является спорным. Также не доказано и другое распространенное допущение, которое, принимается при исследовании кинетики таутомерных превращений

нитросоединений, а именно, что равновесие между аци-формой и ее анионом устанавливается мгновенно. Некоторые авторы [2, 10] при обсуждении полученных ими экспериментальных результатов, напротив, вынуждены были заключить, что это равновесие может устанавливаться медленно. Необходимо отметить, что почти все опубликованные работы по изучению механизма таутомерных превращений нитросоединений выполнены при помощи кондуктометрии или бромометрии. Использование этих методов делает чрезвычайно затруднительной и неоднозначной интерпретацию экспериментальных результатов.

В настоящей работе мы поставили своей целью получить возможно более полную картину таутомерных превращений нитросоединений при помощи метода, более корректного, чем использовавшиеся ранее. В качестве такого метода мы избрали полярографию. Этот метод имеет то преимущество, что он, как показано нами, позволяет раздельно прослеживать концентрации обеих форм нитросоединения — нитро- и аци-форм; анион же оказывается полярографически неактивным.

В качестве объекта исследования мы выбрали фенилнитрометан как соединение, обладающее относительно невысокими скоростями таутомерных переходов. Фенилнитрометан представляет собой одноосновную кислоту и под действием оснований диссоциирует с образованием аниона и кислоты, сопряженной с основанием. Мы измерили константу кислотной диссоциации фенилнитрометана в воде (K_N) потенциометрически и полярографически и нашли ее равной $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ *М/л*.

Мы изучали кинетику диссоциации фенилнитрометана в буферных растворах при pH от 7 до 10. Поскольку наблюдаемая скорость диссоциации включает в себя скорость взаимодействия $C_6H_5CH_2NO_2$ с водой, OH^- и основаниями, входящими в состав буферной смеси, мы определили экспериментально константы скоростей со всеми этими компонентами. Скорость взаимодействия фенилнитрометана с водой, выбранной нами в качестве стандартного основания, мы не смогли надежно определить. Эта скорость была нами найдена из уравнения Бренстеда путем экстраполирования (см. сообщение 2) и оказалась приблизительно равной $k_{ND}^{H_2O} \approx 8 \cdot 10^{-7}$ *л/М. сек.*

Мы изучили также кинетику перехода аци-формы в нитро-форму при pH от 1 до 6. Измерения проводили следующим образом. Точно отмеренное количество водного раствора калиевой соли фенилнитрометана вносилось в соответствующие буферные растворы, причем сразу происходило образование аци-формы, которая затем медленно превращалась в нитро-форму. Мы нашли, что скорость изомеризации при pH<2 не зависит от концентрации водородных ионов и представляет собой скорость взаимодействия аци-формы с водой по уравнению

$$C_6H_5CH{=}NOOH + H_2O \xrightarrow{k_{AD}^{H_2O}} C_6H_5CH{=}NOO^- + H_3O^+$$

При дальнейшем увеличении pH скорость изомеризации начинает возрастать, причем величина pH, отвечающая началу возрастания, зависит от концентрации оснований в буферной смеси. При уменьшении концентрации последних перегиб на кривой зависимости скорости изомеризации от pH сдвигается в сторону более высоких значений pH. Это указывает на то, что скорость изомеризации определяется стадией диссоциации аци-формы

$$C_6H_5CH{=}NOOH + B \xrightarrow{k_{AD}^{B}} C_6H_5CH{=}NOO^- + BH^+$$

В этом случае, как и при определении скорости диссоциации нитроформы, были определены константы со всеми компонентами буферных

смесей. Полученные данные для констант скорости реакций хорошо соответствуют уравнению Бренстеда (см. следующее сообщение). Аци-форма фенилнитрометана представляет собой кислоту более сильную, чем нитро-форма. Константа ее диссоциации K_A была определена потенциометрически и полярографически. Найдено значение $K_A = 1{,}3 \times \times 10^{-4}$ *М/л*.

Исследование поведения аниона фенилнитрометана в буферных растворах при pH 4—6 показало, что в пределах pH 4—4,7 скорость реакции образования нитро-формы практически не зависит от pH раствора. При дальнейшем увеличении pH скорость образования нитро-формы падает пропорционально уменьшению концентраций кислот. На этом участке скорость образования нитро-формы определяется стадией рекомбинации аниона с образованием недиссоциированной нитро-формы

$$(C_6H_5CHNO_2)^- + BH^+ \longrightarrow C_6H_5CH_2NO_2 + B$$

Были найдены парциальные скорости этого процесса со всеми кислотами, входящими в состав буферных смесей, а именно H_3O^+, $H_2PO_4^-$, $(CH_3)_3CCOOH$, CH_3COOH и $ClCH_2COOH$. Все парциальные скорости удовлетворительно подчиняются уравнению Бренстеда (см. следующее сообщение).

Таким образом, мы экспериментально определили скорости диссоциации и рекомбинации нитро-формы и скорость диссоциации аци-формы. Скорость рекомбинации аци-формы мы смогли вычислить, учитывая найденную нами константу ее диссоциации K_A и используя метод вычисления, предложенный Мароном и Ля-Мер [3].

Соотношение найденных значений k_{NR} и k_{AR} не согласуется с тем экспериментальным фактом, что при подкислении соли фенилнитрометана сильной кислотой образуются аци-форма. Действительно, если вычислить скорости первого порядка для, например, pH 2, то получается, что нитро-форма должна образовываться в 10 раз быстрее, чем аци-форма. Чтобы привести схему реакции в соответствие с экспериментом, мы вынуждены были предположить, что в процессе образования нитро-формы из аниона имеется промежуточная ступень, тормозящая реакцию. Мы полагаем, что анион может существовать в двух формах и что такой стадией может быть превращение аци-аниона в нитро-анион, протекающее в этих условиях с константой скорости $k_2 = 2 \div 20 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$. Такая скорость не противоречит также тому, что скорость изомеризации при низких pH определяется скоростью диссоциации аци-формы. Невысокое значение k_2, вероятно, может быть приписано изменению пространственного расположения атомов при переходе от одного типа иона к другому и сопровождающему этот эффект процессу разрушения и образования ионных пар, так как скорость этого перехода, по-видимому, зависит от концентрации кислоты в растворе

$$\underset{\uparrow H_3O^+}{\left[C_6H_5CH{=}N\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\right]} H_3O^+ \xrightarrow{k_2} \underset{H_3O^+}{C_6H_5\bar{C}H{-}N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}} + H_3O$$

Принятие такой схемы реакции приводит измеренные нами скорости в согласие со всеми экспериментальными фактами. Однако при этом возникает другое затруднение, разрешение которого потребует более высокой точности эксперимента. Действительно K'_N, вычисленная нами из $k_{ND}^{H_2O}$ и $k_{NR}^{H_3O^+}$, оказывается близкой к K_N. Практически это значит, что K мало (см. уравнение 2) и в растворе присутствуют в заметных количествах обе формы анионов. Ион $C_6H_5C^-HNO_2$ должен таким

образом обнаруживаться спектроскопически. Действительно, в инфракрасном спектре калиевой соли фенилнитрометана удалось обнаружить интенсивные полосы 1385 и 1560 $см^{-1}$, которые можно приписать симметричным и, соответственно, антисимметричным колебаниям нитрогруппы в ее истинной форме. Кроме того, обнаружена полоса средней интенсивности 1670 $см^{-1}$, отвечающая двойной связи C=N и свидетельствующая о наличии ацианиона* (таблица). Правильность отнесения частот истинной нитрогруппы в соединениях, имеющих отрицательный заряд на соседнем атоме, подтверждается, в частности, данными Салямона и Бобовича [12] по спектрам анионов типа $ArN^{-}NO_2$. Следовательно, спектроскопически подтверждается наличие в калиевой соли фенилнитрометана двух видов анионов: $C_6H_5C^{-}HNO_2$ и $C_6H_5CH{=}NOO^{-}$. Дальнейшее спектроскопическое исследование в этом направлении продолжается.

Таблица

Характеристические частоты (в $см^{-1}$)

В модельных соединениях	Сухая К-соль в КВr	Na-соль в конц. водном растворе
В фенилнитрометане		
$-\overset{+}{N}\langle^{O}_{O^-}$ симм. 1380	1385	—
антисимм. 1558	1560	1558
В аци-нитросоединениях		
$>C=N\langle^{O}_{O^-}$ 1670 [11]	1670	1653

Погрешность эксперимента не позволяет точно определить значение K, однако оно не должно быть очень мало, на что указывает следующий факт, найденный нами при полярографировании аци-формы. При подкислении соли фенилнитрометана в первый момент должна образоваться смесь нитро- и аци-формы в соотношении, соответствующем отношению концентраций их ионов в растворе соли и скоростей рекомбинации. Найденная экспериментально высота волны первоначально образующейся смеси аци- и нитро-форм в 1,5 раза больше, чем высота волны чистой нитро-формы. В восстановлении нитро-формы участвуют 4 электрона, в восстановлении аци-формы — 6 электронов, откуда теоретическое соотношение высот волн должно быть также равным 1,5, если принять, что коэффициенты диффузии обеих форм одинаковы. Совпадение этих величин показывает, что при подкислении образуется преимущественно аци-форма, т. е. K с учетом погрешности измерений не должно быть меньше 10.

В итоге проделанного нами кинетического исследования получаем следующую картину таутомерных превращений фенилнитрометана в водном растворе для частного случая, когда в качестве основания выступает только H_2O, а в качестве кислоты H_3O^+

$$C_6H_5CH_2NO_2 + H_2O \underset{k_{NR}^{H_3O^+}}{\overset{k_{ND}^{H_2O}}{\rightleftarrows}} C_6H_5C^{-}HNO_2 \; H_3O^+ \qquad K'_N$$

$$k_1 \uparrow\downarrow k_2 \qquad K$$

$$C_6H_5CH{=}NOOH + H_2O \underset{k_{AR}^{H_3O^+}}{\overset{k_{AD}^{H_2O}}{\rightleftarrows}} C_6H_5CHNOO^{-}H_3O^+ \qquad K_A$$

$$K'_N \approx 2\cdot10^{-7}\, М/л \quad k_{ND}^{H_2O} = 8\cdot10^{-7}\, л/М\cdot сек \quad k_{NR}^{H_3O^+} = 200\, л/М\cdot сек.$$

$$K_A = 1{,}3\cdot10^{-4}\, М/л \quad k_{AD}^{H_2O} = 4{,}14\cdot10^{-5} л/М\cdot сек \quad k_{AR}^{H_3O^+} = 18\, л/М\cdot сек.$$

* ИК-спектры сняты В. И. Словецким и В. А. Шляпочниковым.

В рамки этой схемы укладывается тот факт, что при подкислении соли сильной кислотой почти полностью образуется аци-форма. Это происходит потому, что при высоких концентрациях водородных ионов скорость первого порядка $k_{NR}^{H_3O^+}$ оказывается большей, чем k_2, что и приводит к образованию аци-формы, несмотря на то, что $k_{NR}^{H_3O^+} > k_{AR}^{H_3O^+}$.

Изложенные результаты показывают, что причиной двойственной реакционной способности иона фенилнитрометана, по-видимому, является совместное существование двух типов ионов, причем изомеризация этих ионов проходит с невысокими скоростями и скорости эти определяют в некоторых условиях направление реакции в ту или другую сторону. Поскольку фенилнитрометан представляет собой один из типичных примеров таутомерных соединений, мы предполагаем, что это явление может иметь более общее значение и может быть привлечено для объяснения двойственной реакционной способности и других таутомерных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Произведен кинетический анализ таутомерных превращений фенилнитрометана, на основании которого подтверждено совместное существование двух форм анионов — аци-аниона и нитро-аниона.

2. На примере фенилнитрометана впервые установлено, что стадией, определяющей в кислой среде скорость изомеризации аци-формы в нитро-форму, является диссоциация аци-формы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.III.1959
Дополнения внесены
8.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Maron, V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2018 (1939).
2. R. G. Pearson, L. Dillon, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3574 (1950).
3. D. Turnbull, S. H. Maron, J. Amer. Chem. Soc. 65, 212 (1943).
4. K. J. Pederson, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math.-fis. Meddelelser. 12, 15 (1932).
5. R. Junell, Dissertazion, Uppsala, 1935, стр. 130.
6. G. W. Wheland, D. Farr, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1433 (1943).
7. A. Hantzsch, A. Veit, Ber. 32, 607 (1899).
8. I. S. Belev, L. G. Hepler, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4005 (1956).
9. С. С. Новиков, В. М. Беликов, А. А. Файнзильберг, Л. В. Ершова, В. И. Словецкий и С. А. Шевелев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н 1959, 1855.
10. G. E. K. Branch, J. Jaxon-Deelman, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1765 (1927).
11. С. С. Новиков, К. К. Бабиевский и И. С. Корсакова, Докл. АН СССР 125, 560 (1959).
12. Г. С. Салямон и Я. С. Бобович, Сб. статей по общей химии, 2, 1332 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 15. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

В предыдущих работах показано, что при сополимеризации винилалкил(арил)овых эфиров с метакриловой кислотой наблюдаются конкурирующие реакции: полимеризации и образования мономолекулярных соединений [1, 2]. С целью выяснения поведения других представителей простых виниловых эфиров при сополимеризации с метакриловой кислотой нами изучалась реакция на примере простых дивиниловых эфиров. В настоящем сообщении приведена сополимеризация метакриловой кислоты с дивиниловыми эфирами следующего строения: $CH_2{=}CHOCH{=}CH_2$ (I), $CH_2{=}CHOCH_2CH_2OCH{=}CH_2$ (II).

Эти эфиры использованы нами в связи со следующими их свойствами. Эфир (I) более склонен к реакциям по радикальному механизму [3]; он легко полимеризуется при хранении, при нагревании, а также в присутствии инициаторов (перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты), и пока не выявлены условия его полимеризации под влиянием ионных катализаторов; эфир (II) не полимеризуется под влиянием указанных инициаторов и легко полимеризуется в присутствии хлорного железа [4]. По аналогии с винилалкиловыми эфирами следовало ожидать, что с метакриловой кислотой дивиниловые эфиры будут вступать в реакцию сополимеризации и одновременно образовывать ацилали следующего строения:

$$2CH_2{=}C(CH_3)(COOH) + CH_2{=}CHOCH{=}CH_2$$

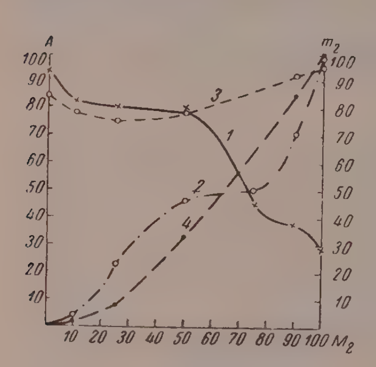
$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH(CH_3)OCH(CH_3)OOC{-}C(CH_3){=}CH_2 \quad (III)$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH(CH_3)OCH_2CH_2OCH(CH_3)OOC{-}C(CH_3){=}CH_2 \quad (IV)$$

Первая серия опытов сополимеризации дивинилового эфира (I) с метакриловой кислотой проведена в присутствии перекиси бензоила и при этом установлена следующая зависимость: с увеличением в реакционной среде дивинилового эфира выходы сополимеров снижаются, а количество звеньев его в сополимере повышается (фиг. 1). Из фиг. 1

видно, что кривая состава сополимера напоминает таковую для сополимеризации веществ, имеющих константы сополимеризации $r_1>1$ и $r_2<1$ [5]. Это сходство кривых могло бы привести к убеждению, что и в этом случае можно рассчитать константы сополимеризации; однако в составе сополимера найдены ацилали, т. е. реакция сопровождается расходом мономеров не только на рост полимерной цепи, но и на образование ацилалей (III). Как известно, для подобных конкурирующих реакций современная теория сополимеризации исключает возможность расчета констант (r_1 и r_2) [6].

Вторая серия опытов сополимеризации дивинилового эфира (I) с метакриловой кислотой проводилась в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. На фиг. 1 приведена зависимость между выходами, составом и молярной концентрацией исходных мономеров. В этом случае с увеличением концентрации дивинилового эфира в реакционной среде выходы сополимеров сначала снижаются, затем начинают увеличиваться; количество звеньев дивинилового эфира в сополимере повышается. В составе сополимеров найдены ацилали (III), которые образовались в результате наблюдавшихся конкурирующих реакций. Сравнивая сополимеризацию дивинилового эфира и метакриловой кислоты в присутствии перекиси бензола и динитрила азоизомасляной кислоты, следует отметить, что природа инициатора значительно влияет на выходы и состав сополимеров (фиг. 1). Общим для обоих случаев является то, что получаемые сополимеры имеют трехмерное строение, а количество звеньев дивинилового эфира (I) содержится в их составе более 50 мол. %; этим они отличаются от винилалкиловых эфиров, которые с метакриловой кислотой образуют линейные сополимеры, и количество звеньев их в составе последних не превышает 50 мол. %. Если винилалкиловые эфиры содержат в алкоксильном радикале функциональные группы с подвижным водородом, то в этом случае наблюдаются конкурирующие реакции, приводящие к образованию дивинильных соединений, которые могут приводить к образованию «сшитых» сополимеров. В случае сополимеризации дивинилового эфира (I) с метакриловой кислотой «сшивание» можно представить следующей схемой:



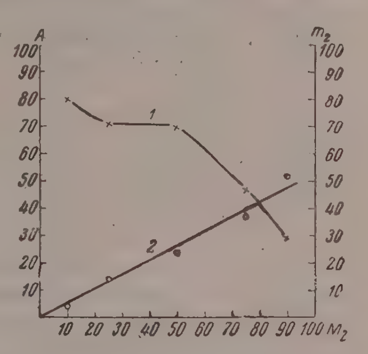
Фиг. 1. Сополимеры метакриловой кислоты и простого дивинилового эфира.

A — выходы в процентах: m_2 — молярное содержание звеньев дивинилового эфира в сополимере в %: M_2 — начальная концентрация мономера дивинилового эфира в *M* %: *1* и *2* — для перекиси бензоила; *3* и *4* — для динитрила азоизомасляной кислоты

```
··—CH2—CH·—CH2—C(CH3)—CH2—CH—··
        |        |             |
        O       COOH           O          CH3
        |                      |           |
··—CH—CH2—CH—CH2—··  —CH—CH2—C—CH2—··              (V)
              |                  |
              O                 COOH
              |
       ··—CH—CH2—··
```

```
—CH2—C(CH3)—···        —C(CH3)—CH2—···
        |                 |
      COOCH—O—CHOOC                                  (VI)
          |      |
         CH3    CH3
```

Переходим к описанию реакции сополимеризации с участием дивинилового эфира этиленгликоля (II). Сополимеризация этого эфира с метакриловой кислотой протекает несколько иначе, чем дивинилового эфира (I), и приближается соответственно к реакциям с участием винилалкиловых эфиров. Сополимеры с содержанием звеньев дивинилового этиленгликоля более 15% имеют «трехмерное» строение, однако содержание их в сополимере не превышает 50 мол.%. Между составом сополимеров, выходами и концентрацией исходных мономеров наблюдается установленная нами ранее [7] зависимость: с увеличением в реакционной среде дивинилового эфира этиленгликоля выходы сополимеров снижаются, а количество его звеньев повышается. Эта зависимость графически показана на фиг. 2 и выражается прямой. Величина tgα рассчитана из данных: количества звеньев дивинилового эфира этиленгликоля в сополимере (m_2) и исходной концентрации этого мономера в реакционной среде (M_2^0); значение tgα приведены в табл. 1.



Фиг. 2. Выходы и состав сополимеров дивинилового эфира этиленгликоля и метакриловой кислоты.

A — выходы в % (кривая *1*); M_2 — начальная концентрация мономера дивинилового эфира этиленгликоля в *M* %; m_2 — молярное содержание звеньев дивинилового эфира этиленгликоля в сополимере в % (кривая *2*)

Для установления состава сополимеров они подвергались гидролизу, определялось содержание уксусного альдегида и рассчитывалось количество ацилалей. Содержание ацилалей в этих сополимерах значительно больше, чем в сополимерах с дивиниловым эфиром, что можно объяснить меньшей склонностью дивинилового эфира этиленгликоля к реакциям по радикальному механизму.

Таблица 1

Значение tg α для исходных концентраций M_2^0

M_2^0 в мол. %	m_2 в мол. %	tg α
10	5,0	0,5
25	14,3	0,54
50	24,0	0,48
75	37,8	0,5
90	52,1	0,57

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры для исследований применялись свежеперегнанные: метакриловая кислота с т. кип. 160°; n_D^{20} 1,4312; d_4^{20} 1,015; дивиниловый эфир с т. кип. 28° (745 *мм*); n_D^{20} 1,3982; d_4^{20} 0,7734; дивиниловый эфир этиленгликоля с т. кип. 126—127°; n_D^{20} 1,4438; d_4^{20} 0,9145.

Реакция сополимеризации проводилась при температуре 60±1° непрерывно. Продолжительность реакции 100 час. После окончания полимеризации ампулы охлаждались в смеси ацетона и твердой углекислоты. Сополимеризация изучалась при различных молярных соотношениях исходных мономеров. Ниже приводятся экспериментальные данные.

Сополимеризация дивинилового эфира с метакриловой кислотой в присутствии перекиси бензоила. 2,3 *г* дивинилового эфира и 2,7 *г* метакриловой кислоты помещались в ампулы с 0,01 *г* перекиси бензоила. Ампулы запаивались, встряхивались и нагревались. Выделенные сополимеры не растворялись в воде и органических растворителях, не плавились при нагревании; они измельчались и заливались метанолом для экстракции мономеров, последняя заканчивалась после отрицательной реакции на двойную связь раствора. Затем сополимеры сушились до постоянного веса. Так как при титровании щелочью карбоксильных групп сополимера наблюдается большое расхождение между параллельными определениями, то состав сополимеров вычислялся из данных элементарного анализа. В метаноле, которым экстрагировались сополимеры, определялась метакриловая кислота титрованием щелочью. Определено непрореагировавшей метакриловой кислоты 0,05 *г*, т. е. в сополимере содержалось 2,65 *г* метакриловой кислоты. Выход сополимера 3,89 *г*. Отсюда можно рассчитать содержание звеньев метакриловой кислоты в сополимере — 68%, дивинилового эфира — 32%. Данные элементарного анализа позволили рассчитать состав сополимера: звеньев метакриловой кислоты — 65,8%, дивинилового эфира — 34,2%. Можно сделать заключение, что из трехмерного сополимера экстракцией извлекается метакриловая кислота полностью. Одновременно удалось проверить данные элементарного анализа. Экспериментальные данные сополимеризации метакриловой кислоты и дивинилового эфира при других молярных соотношениях исходных мономеров приведены в табл. 2. В табл. 2 приведены результаты определения ацилалей в составе сополимеров.

Таблица 2

Сополимеризация метакриловой кислоты (III) и дивинилового эфира (I) в присутствии перекиси бензоила

Количество мономеров в *г*		Выход полимеров в *г*	Определено в сополимере C в %	Состав сополимеров в вес. %		Метакриловая кислота, не вошедшая в реакцию, в *г*	Содержание ацилалей в сополимере в %
(III)	(I)			(III)	(I)		
5,0	—	4,59	55,8	100	—	—	
4,59	0,41	4,35	56,24	96,6	3,4	0,44	
3,9	1,1	4,25	57,9	83,6	16,5	0,27	1,2
2,7	2,3	3,89	60,18	65,8	34,2	0,05	1,1
1,45	3,55	2,21	61,48	55,7	44,3	0,02	1,4
0,6	4,4	1,68	64,97	28,3	71,7	0,01	
—	5,0	1,48	68,6	—	100	—	

Сополимеризация дивинилового эфира и метакриловой кислоты в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Сополимеризация эквимолекулярных количеств дивинилового эфира (2,3 *г*) и метакриловой кислоты (2,7 *г*), 0,01 *г* динитрила азоизомасляной кислоты, выделение сополимера и анализы проводились аналогично описанным выше. В метанольном растворе (после экстракции сополимера) определено метакриловой кислоты 0,04 *г*, т. е. в сополимере содержится звеньев метакриловой кислоты 2,66 *г*. Зная выход сополимера (3,84 *г*), рассчитали состав сополимера: звеньев метакриловой кислоты — 70%, дивинилового эфира — 30%. По данным элементарного анализа рассчитан состав сополимера: звеньев метакриловой кислоты — 71,5%, дивинилового эфира — 28,5%. Количественные составы сополимера близкие. Дивиниловый эфир и метакриловая кислота сополимеризовались при различных молярных соотношениях. После гидролиза сополимеров определен уксусный альдегид и рассчитано количество ацилалей. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сополимеризация метакриловой кислоты (III) и дивинилового эфира (I) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты

Количество мономеров в г		Выход полимеров в г	Определено в сополимере С в %	Состав сополимеров в вес. %		Метакриловая кислота, не вошедшая в реакцию в г	Содержание ацилалей в сополимере в %
(III)	(I)			(III)	(I)		
5,0	—	4,59	55,8	100			
4,59	0,41	4,11	56,0	98,4	1,6	—	
3,9	1,1	3,91	56,6	93,7	6,3	0,89	3,25
2,7	2,3	3,84	59,45	71,5	28,5	0,08	3,0
1,45	3,55	4,0	64,12	35,2	64,8	0,021	4,3
0,6	4,4	4,65	66,45	16,8	83,2	0,016	
—	5,0	4,72	68,6	—	100	—	

Сополимеризация дивинилового эфира этиленгликоля с метакриловой кислотой в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Сополимеризовались эквимолекулярные количества дивинилового эфира этиленгликоля (2,85 *г*), метакриловой кислоты (2,15 *г*), 0,01 *г* динитрила азоизомасляной кислоты. Состав сополимеров устанавливался титрованием щелочью карбоксильных групп. Данные параллельных определений получались удовлетворительные. В метанольном растворе (после экстракции сополимера) определено метакриловой кислоты — 0,08 *г*. Выход сополимера 3 *г*. Отсюда рассчитан состав его: звеньев метакриловой кислоты — 69%, звеньев дивинилового эфира этиленгликоля — 31%. Титрованием определены карбоксильные группы в сополимере и рассчитан его состав: звеньев метакриловой кислоты — 71,27%, звеньев дивинилового эфира этиленгликоля — 28,73%. В составе сополимера имеется ацилаль — 10,15%. В табл. 4 приведены экспериментальные данные сополимеризации указанных мономеров при других концентрациях.

Таблица 4

Сополимеризация дивинилового эфира этиленгликоля (II) и метакриловой кислоты (III) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты

Количество мономеров в г		Выход полимеров в г	Определено звеньев метакриловой кислоты в сополимере в %	Состав сополимеров в вес. %		Метакриловая кислота, не вошедшая в реакцию в г	Содержание ацилалей в сополимере в %
(III)	(II)			(III)	(II)		
5	—	4,59	99,2	100	—	—	—
4,35	0,65	4,0	93,44	93,44	6,59	—	—
3,47	1,53	3,56	81,1	81,1	18,9	0,89	
2,15	2,85	3,0	71,27	71,27	28,73	0,08	10,15
1,0	4,0	1,9	55,4	55,4	44,6	0,021	18,7
0,38	4,62	0,9	41,0	41,0	59,0	0,016	—
—	5	Не выделен полимер					

Изучалась растворимость синтезированных сополимеров. В метаноле растворились сополимеры, содержащие 6,56 мол. % дивинилового эфира этиленгликоля. Все остальные сополимеры не растворяются в воде, органических растворителях и не плавятся.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сополимеризация простого дивинилового эфира (I) и дивинилового эфира этиленгликоля (II) с метакриловой кислотой в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Сополимеры дивинилового эфира (I) и дивинилового эфира этиленгликоля (II) с метакриловой кислотой имеют трехмерное строение; исключение составляют сополимеры, содержащие до 6.56 мол. % звеньев дивинилового эфира этиленгликоля.

3. Под влиянием различных инициаторов сополимеризация дивинилового эфира (I) и дивинилового эфира этиленгликоля (II) с метакриловой кислотой сопровождается конкурирующими реакциями.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 1043.
2. А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 521.
3. М. Ф. Шостаковский и Е. В. Дуброва, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 339.
4. М. Ф. Шостаковский и П. В. Тюпаев, Сб. «Синтез органических соединений», ИОХ АН СССР, стр. 39.
5. Г. Алфрей, Дж. Борер и Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 15
6. F. Mayo, C. Walling, Chem. Rev. **46**, 191 (1950).
7. А. М. Хомутов, Диссертация, М., Ин-т органической химии, 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

К. Т. ПОРОШИН, Ю. И. ХУРГИН и Н. И. ПРОХОРОВА

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

СООБЩЕНИЕ 11. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭФИРОВ И N-КАРБОНОВЫХ АНГИДРИДОВ *D,L*-АЛАНИНА И ГЛИЦИНА

Ранее нами было изучено взаимодействие этилового эфира и N-карбонового ангидрида глицина [1, 2] и *D, L*-аланина в растворе [3], а также без растворителя (в блоке). При малых относительных молярных концентрациях ангидрида и эфира ($A/Э<1$) и в отсутствие растворителя реакция проходит в основном по механизму, характерному для поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода, так как освобождающаяся при распаде ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты двуокись углерода связывается эфиром α-аминокислоты в форме так называемого симметричного карбамата $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot {}^-OOC \cdot CHR \cdot COOR'$.

Согласно ранее предложенному механизму поликонденсации эфиров α-аминокислот, рост пептидных цепей происходит путем взаимодействия симметричного карбамата с аминогруппой эфира пептида или аминокислоты [4]. Однако, если взаимодействие эфира и ангидрида аминокислоты происходит в растворе, роль карбаматов в образовании и особенно в росте пептидных цепей сравнительно невелика. При взаимодействии этилового эфира и N-карбонового ангидрида глицина в начале реакции сравнительно быстро расходуется весь ангидрид с образованием коротких пептидных цепей ($n_s = 4-5$) и дикетопиперазина, на более поздних стадиях состав продуктов реакции меняется сравнительно медленно.

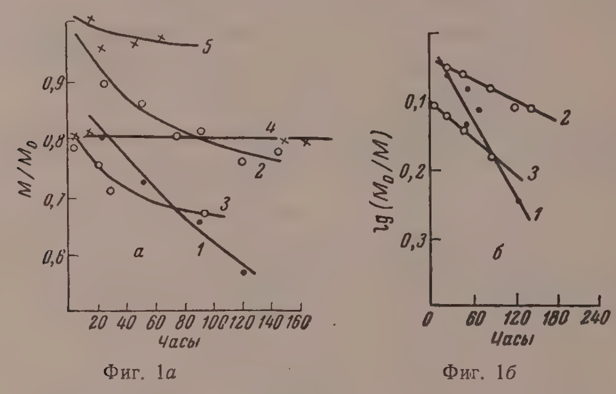
При совместной поликонденсации эфира и ангидрида *D, L*-аланина медленно образуются сравнительно длинные пептидные цепочки, вероятно, главным образом за счет расхода ангидрида. По карбаматному механизму в основном образуется дикетопиперазин. Полученные ранее данные не позволили выявить, принимают ли симметричные карбаматы участие в образовании пептидных цепей. Для решения этой задачи была изучена кинетика изменения состава продуктов совместной поликонденсации эфиров и N-карбоновых ангидридов разных аминокислот. В связи с тем, что методика определения свободных эфиров α-аминокислот была усовершенствована, были повторены опыты по изучению совместной поликонденсации производных глицина и аланина. Здесь удалось сравнить скорости взаимодействия этиловых эфиров и ангидридов глицина и аланина. Изучение состава пептидов показало, что роль карбаматного механизма при совместной поликонденсации практически не имеет значения в образовании пептидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие ангидрида N-карбокси-*D,L*-аланина с этиловым эфиром глицина. Взаимодействие ангидрида N-карбокси-D, *L*-аланина с этиловым эфиром глицина при соотношении $A/Э=0,5$ * идет очень

* А/Э — начальная относительная концентрация N-карбонового ангидрида и эфира α-аминокислоты

медленно. За 120 час. в реакцию вступает всего лишь ~30% эфира глицина (фиг. 1), после 120 час. выход продуктов реакции достигает 25% и далее практически не увеличивается (фиг. 2). Концентрация дикетопиперазина в твердой фазе остается постоянной. Данные о выходе дикетопиперазина (в молях) приведены на фиг. 3 и 4. Пептидная фракция, составляющая примерно 80% твердой фазы, состоит из срав-



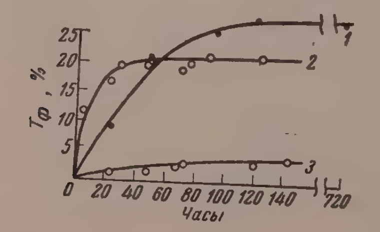
Фиг. 1*а*　　　　Фиг. 1*б*

Фиг. 1*а*. Кинетика связывания эфира аминокислоты в ходе поликонденсации:

1 — А/Э = 0,5 (ангидрид N-карбокси-*D*, *L*-аланина + этиловый эфир глицина); *2* — А/Э-05 (ангидрид N-карбоксиглицина + этиловый эфир аланина); *3* — А/Э = 0,08 (ангидрид N-карбокси-*D, L* аланина + этиловый эфир глицина); *4* — А/Э-0,5 (ангидрид N-карбокси-*D,L*-аланина + этиловый эфир аланина); *5* — А/Э-0,5 (ангидрид N-карбоксиглицина + этиловый эфир глицина): M/M_0 — концентрация свободного эфира аминокислоты

Фиг. 1*б*. Те же данные в полулогарифмических координатах

нительно длинных пептидов. Средняя степень полимеризации ($n_л$) пептидной фракции продуктов реакции к 50 час. достигает величины $n_л = 22$; далее, когда процесс замедляется, длина пептидов медленно растет; средняя степень поликонденсации к 120 час. достигает величины $n_л = 30$. Хроматографическое исследование показывает, что продукты реакции в основном образованы ангидридом N-карбокси-*D*, *L*-аланина. Определение N-конечных аминокислот через динитрофенильные производные [5] показало на наличие с N-конца исключительно аланина. Глициновые пептиды и дикетопиперазин обнаруживаются в незначительных количествах.

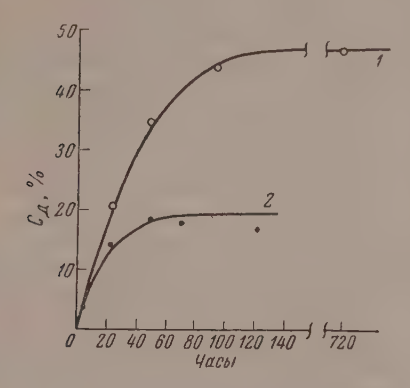


Фиг. 2. Выход твердой фазы (т.ф.) (% от исходных продуктов):

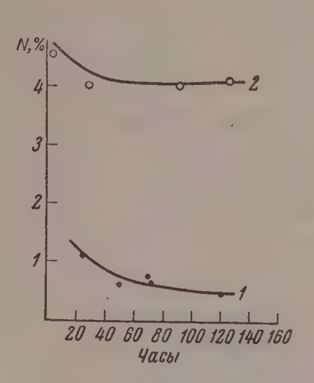
1 — А/Э = 0,5 (ангидрид N-карбокси-*D,L*-аланина + этиловый эфир глицина); *2* — А/Э = 0,5 (ангидрид N-карбоксиглицина + этиловый эфир аланина); *3* — А/Э = 0,08 (ангидрид N-карбокси-*D,L*-аланина + этиловый эфир глицина)

Взаимодействие этилового эфира глицина с ангидридом N-карбокси-*D*, *L*-аланина при соотношении А/Э=0,08 идет значительно медленнее, чем в случае А/Э=0,5. При А/Э=0,08 за 100 час. вступает в реакцию только 20% исходного количества эфира глицина (см. фиг. 1).

Накопление продуктов происходит крайне медленно; за 120 час. выход твердой фазы достигает лишь 3,5% по отношению к исходным продуктам; далее эта величина не меняется (см. фиг. 2), так как реакция практически прекращается.



Фиг. 3. Содержание дикетопиперазина (в % к твердой фазе):
1 — А/Э = 0,5 (ангидрид N-карбокси-D, L-аланина + этиловый эфир глицина); 2 — А/Э = 0,5 (ангидрид N-карбоксиглицина + этиловый эфир аланина)



Фиг. 4. Концентрация аминного азота в твердой фазе:
1 — А/Э = 0.5 (ангидрид N-карбокси-D,L-аланина + этиловый эфир глицина) 2 — А/Э = 0,5 (ангидрид N-карбоксиглицина + этиловый эфир аланина)

Взаимодействие этилового эфира *D, L*-аланина с ангидридом *N*-карбоксиглицина. Взаимодействие этилового эфира D, L-аланина в присутствии ангидрида N-карбоксиглицина при соотношении А/Э=0,5 идет несколько медленнее, чем в описанных выше опытах, но в этом случае в начальной стадии реакции продукты поликонденсации накапливаются быстрее, хотя выход твердой фазы в конце реакции несколько меньше. За 3 часа выход твердой фазы составляет 12,5% по отношению к исходным продуктам, а за 25 час. выход твердой фазы увеличивается только до 20% и дальше почти совсем не меняется (см. фиг. 2). За 3 часа в реакцию вступает только 20% исходного количества эфира аланина, после чего скорость расхода резко замедляется. Средняя степень полимеризации пептидной фракции к 25-му часу от начала реакции достигает величины $n_л=4$ (3,88) и практически остается неизменной (120 час. $n_л=3{,}91$). Дифференцированным титрованием установлено, что в основном состав продуктов поликонденсации, начиная с 25 час. от начала реакции, не меняется, так как в этих условиях скорости образования продуктов реакции — три- и тетрапептидной фракций и дикетопиперазина — примерно одинаковы. При определении N-конечных аминокислот динитрофенильным методом найден только глицин.

Взаимодействие этилового эфира D, L-аланина в присутствии небольшого количества ангидрида N-карбоксиглицина при А/Э=0,08 проходит значительно медленнее, чем во всех других исследованных нами случаях. За время более 150 час. нам не удалось обнаружить сколько-нибудь заметного уменьшения содержания эфира аланина в образовавшихся продуктах реакции.

В связи с уточнением методики определения непрореагировавшего эфира аминокислоты было также вновь изучено взаимодействие этиловых эфиров глицина и D, L-аланина с соответствующими N-карбоновыми ангидридами. Данные о расходе эфиров аминокислот приведены

на фиг. 1. Выход твердой фазы и величины средней степени полимеризации продуктов реакции находятся в соответствии с данными, полученными ранее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Полученные данные о кинетике изменения состава продуктов взаимодействия эфиров и N-карбоновых ангидридов глицина и *D*, *L*-аланина сведены в таблицу. Из этих данных видно, что N-конечные ами-

Таблица

Этиловый эфир аминокислоты	Глицин		Глицин		Аланин		Аланин	
ангидрид N-карбонового ангидрида	Глицин		Аланин		Аланин		Глицин	
А/Э	0,5	0,08	0,5	0,08	0,5	0,08	0,5	0,08
Константа скорости расхода эфира аминокислоты (*к* в $сек^{-1}$)	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$1{,}31\cdot10^{-6}$	$1{,}95\cdot10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$4{,}02\cdot10^{-7}$	$<10^{-7}$
Количество эфира аминокислоты, связанного в начальной стадии (в %)	~20	—	0	0	0	0	~20	~10
Выход твердой фазы* (в % к исходным продуктам)	~20	6	20	2	11	5	26	3,5
Содержание дикетопиперазина (в % к твердой фазе)*	11	11	50	—	50	58	20	—
Средняя степень полимеризации продуктов реакции*	~5	4,5	4	—	4,5	12	22	—

* В конечной стадии реакции.

нокислоты включаются в состав пептидов путем присоединения N-карбоновых ангидридов. Анализ аминокислотного состава пептидов и N-концевых аминокислот указывает на то, что эфиры аминокислот участвуют лишь в образовании новых цепей, т. е. эфиры аминокислот являются инициаторами поликонденсации ангидридов N-карбоксиаминокислот. В этой связи наибольший интерес представляют данные о взаимодействии этилового эфира глицина с ангидридом N-карбокси-*D*, *L*-аланина, так как в этом случае образуются сравнительно короткие пептиды. Полное отсутствие ДНФ-глицина связано с тем, что симметричные карбаматы практически не принимают участия в образовании цепей, если реакция проходит в сравнительно разбавленном (5%-ном) растворе. В этом случае образование пептидов происходит следующим образом:

$$NH_2\cdot CHR\cdot COOR' + \begin{matrix} NH-CO \\ | \\ RCH-CO \end{matrix}\! > CO \longrightarrow NH_2\cdot CHR\cdot CO\ldots NH\cdot CHR\cdot CONHCHR\cdot COOR'$$

Пептиды, образующиеся при поликонденсации в растворе, отличаются по своему аминокислотному составу только С-конечной аминокислотой. Хроматографический анализ показывает, что дикетопиперазиновая фракция состоит, главным образом, из аланилглицинового дикетопиперазина, и содержит лишь небольшое количество дикетопиперазина, образовавшегося из двух молекул эфира α-аминокислоты. При этом важно отметить, что расход эфира аминокислоты достаточно

точно совпадает с суммарным молярным выходом пептидов и дикетопиперазина. Это находится в соответствии с выводом о том, что каждая молекула пептида и дикетопиперазина содержит в своем составе только один остаток аминокислоты, входящей в состав эфира.

В присутствии избытка амина ангидриды N-карбокси-α-аминокислот образуют соответствующие амиды аминокислот. Поэтому при взаимодействии избытка эфиров α-аминокислот ангидрида N-карбокси-α-аминокислот (А/Э=0,5 и 0,08) следовало ожидать в основном образования соответствующего эфира дипептида, частично превращающегося в дикетопиперазин. Действительно, продукты взаимодействия ангидрида N-карбонового ангидрида *D, L*-аланина с этиловыми эфирами глицина или *D, L*-аланина содержат до 50% дикетопиперазина. Однако уже на самых ранних стадиях реакции образуется значительное количество пептидов, содержащих три и более аминокислотных остатков. При совместной поликонденсации ангидрида N-карбоксиглицина с эфиром *D, L*-аланина образуются пептиды, содержащие 20 и более аминокислотных остатков. Образование сравнительно длинных пептидов при взаимодействии избытка эфира аминокислоты с ангидридами N-карбоксиаминокислот может быть связано с увеличением реакционной способности аминогруппы пептидов по сравнению с аминной группой аминокислоты. Это явление напоминает обнаруженный нами аутокаталитический характер поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода.

Относительный выход дикетопиперазина и пептидов, скорость реакции и ряд других особенностей реакции сильно зависят от выбора эфира и N-карбонового ангидрида аминокислоты. За счет большей реакционной способности ангидрида N-карбоксиглицина (по сравнению с ангидридом аланина) его взаимодействие с эфирами аминокислот в начальной стадии реакции сопровождается связыванием заметного количества эфира аминокислоты. При поликонденсации ангидрида N-карбокси-*D, L*-аланина первой быстрой стадии не наблюдается. Выбор ангидрида также определяет выход дикетопиперазина. Продукты поликонденсации N-карбоновых ангидридов глицина и аланина содержат соответственно 10—20 и 50% дикетопиперазина.

При совместной поликонденсации эфиров и N-карбоновых ангидридов различных аминокислот выход дикетопиперазина находится в соответствии с относительными скоростями циклизации этиловых эфиров аланилглицина и глицилаланина [6]. Средняя степень полимеризации продуктов поликонденсации связана с относительными скоростями превращения эфира дипептида в дикетопиперазин и в более длинные пептиды.

Поликонденсация эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода, симметричного карбамата и ангидридов N-карбоксиаминокислот и поликонденсация ангидридов N-карбоксиаминокислот в присутствии аминов, в том числе и эфиров аминокислот, проходят через одинаковые стадии — образование несимметричных карбаматов. Анализ кинетики поликонденсации, учитывающий образование несимметричных карбаматов, показывает, что стадией, определяющей скорость реакции, может быть образование карбамата эфира дипептида $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot \overline{O}OC \cdot NH \cdot CHR \cdot CO \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$ и распад несимметричных карбаматов. При поликонденсации ангидрида N-карбоксиглицина стадией, определяющей скорость, является распад несимметричных карбаматов, а при поликонденсации ангидрида N-карбокси-*D, L*-аланина — образование несимметричного карбамата эфира дипептида. Этот вывод находится в соответствии с наблюдаемыми различиями в скоростях поликонденсации N-карбоновых ангидридов глицина и аланина, инициированной аминами.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие N-карбоновых ангидридов и этиловых эфиров глицина и *D*, *L*-аланина в растворе.

2. Изучен состав продуктов поликонденсации. Установлена роль эфиров и N-карбоновых ангидридов в образовании пептидных цепей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.XII.1958
Дополнения внесены
19.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1500.
2. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и Н. И. Прохорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1428.
3. К. Т. Порошин, Н. И. Прохорова и Ю. И. Хургин, Высокомолекулярные соединения **1**, 907 (1959).
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 626.
5. F. Sanger, E. O. P. Thompson, Biochem. J. **53**, 353 (1953).
6. K. Ågren, Arkiv Kemi, Mineralog., Geol. **14B**, 6 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Л. КНУНЯНЦ, В. В. ШОКИНА и Н. Д. КУЛЕШОВА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВОДОРОДОВ К ФТОРОЛЕФИНАМ

Присоединение нуклеофильных реагентов к фторолефинам в настоящее время широко исследовано. Электрофильные реагенты, как и следовало ожидать, вследствие сильного электронного истощения π-связи во фторолефинах, присоединяются к фторолефинам трудно, и осуществить эти реакции удается только при повышенной температуре с применением катализаторов. Скорость присоединения HF к фторолефинам уменьшается по мере увеличения числа атомов галоида, и особенно фтора, в олефине [1—3]. Имеющаяся в настоящее время литература о присоединении галоидоводородов к фторолефинам относится в основном к тетрафторэтилену и некоторым фторхлоролефинам. Осуществлено присоединение HF [4] и HBr к перфторпропилену и некоторым другим фторхлоролефинам [5—7]. Для перфторизобутилена подобного рода реакции оставались неизвестными.

Как показало настоящее исследование, галоидоводороды присоединяются к перфторизобутилену, по-видимому, несколько легче, чем к перфторпропилену. Так, HF присоединяется к перфторизобутилену под давлением при нагревании до 200°; реакция заканчивается за 24 часа; для перфторпропилена в тех же условиях необходимо нагревать не менее 100 час. Присоединение HCl и HBr осуществлялось в паровой фазе, без давления, над катализатором (смесь угля и $CaSO_4$), причем к перфторизобутилену присоединение идет при 200°; для перфторпропилена необходимо повышение температуры до 230°. Порядок присоединения соответствует распределению электронной плотности в молекуле олефина, а именно — водород присоединяется к углероду, связанному с трифторметильной группой

$$CF_3—CF{=}CF_2 + HX \longrightarrow CF_3—CFH—CF_2X$$

$$(CF_3)_2C{=}CF_3 + HX \longrightarrow (CF_3)_2CH—CF_2X,$$

где X=F, Cl, Br, что и подтверждается сравнением спектров ядерного магнитного резонанса F^{19} в полученных соединениях со спектрами соединений, содержащих заведомо такие же группировки. В таблице приведены значения относительного химического смещение для полученных соединений.

Все попытки присоединить HJ к перфторпропилену и перфторизобутилену успеха не имели. Полученные моногидромоногалоидперфторизобутаны устойчивы к кислым и окисляющим реагентам, например, к длительному кипячению с азотной кислотой уд. веса 1,52. При действии оснований ($NaHCO_3$, пиридин, анилин) от них вновь легко отщепляется галоидоводород. Аналогичные производные пропана относительно более устойчивы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение HF. В стальную пробирку емкостью 200 *мл* помещали 3 *г* катализатора * и 100 *г* плавиковой кислоты 30%-ной (10-кратный избыток). Пробирку охлаждали до —60°, приливали 30 *г* перфторпропилена или перфторизобутилена и нагревали при 200°. Для перфторизобутилена достаточно нагревать 24 часа, для перфторпропилена необходимо нагревать не менее 100 час. При реакции с изобутиленом вместо плавиковой кислоты можно брать безводный фтористый водород; с пропиленом реакция идет только в присутствии воды. Газообразные продукты реакции для поглощения избытка HF пропускали через медную трубку, наполненную фтористым натрием, сушили, пропуская через колонку с $CaCl_2$. конденсировали и разгоняли на колонке Подбельняка. При реакции с перфторизобутиленом, ввиду очень незначительной разницы температур

* Активированный уголь и $SaCO_4$ смешаны в отношении 3 : 1 и прогреты в вакууме в продолжение 2 час. при 200°.

Таблица

Исходный олефин	Hal	Температура реакции в °C/время в часах	Полученное соединение	Выход в % на вошедш. в реакцию олефин	Т-ра кип. в °C	d_0^0	n_D^{20}	Найдено в %			Вычислено в %			$\delta = \frac{f_{обр} - f_{оп}}{f_{оп}} \cdot 10^5$*
								C	H	F	C	H	F	
$CF_3-CF=CF_2$	HF	200/100	$CF_3CFH-CF_3$	80	—17			21,14	0,60	78,30	21,17	0,59	78,23	$(CF_3)_2$—6,8 CFH—19,8
То же	HCl	230	$CF_3CFH-CF_2Cl$	60	16	1,519		18,67	0,47	62,51	19,03	0,53	61,12	CF_3—6,6 CF_2Cl—5,7 CFH—18,8
» »	HBr	230	$CF_3CFH-CF_2Br$	50	36									CF_3—6,5 CF_2Br—5,1 CFH—18,1
			$CF_3CFBr-CF_2Br$	10	71									
$(CF_3)_2C=CF_2$	HF	200/24	$(CF_3)_2CH-CF_3$	75	11			21,60	0,53	77,76	21,23	0,46	77,71	CF_3—6,3 $(CF_3)_2$—6,9
То же	HCl	200	$(CF_3)_2CH-CF_2Cl$	45	43	1,591	1,298	20,33	0,29	64,12	20,34	0,42	64,41	$(CF_3)_2$—5,3 CF_2Cl 4,3
» »	HBr	200	$(CF_3)_2CH-CF_2Br$	50	56	1,872	1,318	17,23	0,39	54,15	17,10	0,35	54,09	$(CF_3)_2$—5,5 CF_2Br—3,8

* Спектры ядерного магнитного резонанса сняты на Кафедре радиотехники физического факультета МГУ Ю. С. Константиновым. В качестве опорного образца был взят CF_2Cl_2.

кипения перфторизобутилена и моногидроперфторизобутана, реакционные газы пропускали в спирт, для связывания не вошедшего в реакцию перфторизобутилена. Моногидроперфторизобутан при этом растворялся в спирте и от спирта его отгоняли на колонке Подбельняка. Выходы и константы полученных продуктов приведены в таблице.

Присоединение HCl и HBr. Смесь перфторолефина (пропилена или изобутилена) и галоидоводорода (HCl или HBr) пропускали через стеклянную трубку длиной 500 *мм* и диаметром 30 *мм*, наполненную катализатором (уголь с $CaSO_4$). Трубку нагревали в печи. Температуру в печи держали 200° при реакции с изобутиленом и 230° при реакции с пропиленом. Продукты реакции тщательно отмывали водой от избытка галоидоводорода, сушили и перегоняли на колонке Подбельняка. Выход и константы полученных продуктов приведены в таблице.

Полученные моногидромоногалоидперфторалканы при действии оснований вновь легко отщепляют галоидоводород.

ВЫВОДЫ

Осуществлено присоединение галоидоводородов к перфторпропилену и перфторизобутилену и показан порядок присоединения.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 16.VII.1959
Дополнения внесены 25.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Grosse, C. B. Linn, J. Organ. Chem. **3**, 26 (1938).
2. A. L. Henne, R. C. Arnold, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 758 (1948).
3. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, J. Chem. Soc. **1956**, 61.
4. J. Harmon, пат. США 2404374 (1946); Сб. «Химия фтора», 2, ИЛ, 1950, стр. 262.
5. J. D. Park, M. L. Sharrah, J. R. Lacher, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2339 (1949).
6. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 3559.
7. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1955**, 3005.

Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

О ПОЛУЧЕНИИ β-АМИНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Для получения β-аминоэтилового эфира диметилэтинилкарбинола, который может оказаться интересным с точки зрения физиологической активности, в качестве исходного вещества был применен β-цианэтиловый эфир диметилэтинилкарбинола, который при алкоголизе гладко и с высоким выходом превращается в β-карбометоксиэтиловый эфир (I) [1]

$$(CH_3)_2C(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CH \xrightarrow[H^+,\ H_2O]{CH_3OH} (CH_3)_2C(OCH_2CH_2COOCH_3)C{\equiv}CH \qquad (I)$$

При нагревании β-карбометоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (I) с гидразингидратом в спирте был получен соответствующий гидразид (II) в виде вязкого бесцветного масла. Последний без очистки был обработан азотистой кислотой, а образующийся при этом азид (III) без выделения введен в реакцию с этиловым спиртом, в результате чего был получен соответствующий уретан (IV) — густое масло.

Уретан (IV) при кипячении с метанольным раствором гидрата окиси бария или при нагревании с окисью кальция в присутствии воды превращается в β-аминоэтиловый эфир диметилэтинилкарбинола (V).

$$\underset{I}{(CH_3)_2C(OCH_2CH_2COOCH_3)C{\equiv}CH} \xrightarrow{H_2NNH_2} \underset{(II)}{(CH_3)_2C(OCH_2CH_2CONHNH_2)C{\equiv}CH} \xrightarrow{HNO_2}$$

$$\rightarrow \underset{(III)}{(CH_3)_2C(OCH_2CH_2CON_3)C{\equiv}CH} \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{(IV)}{(CH_3)_2C(OCH_2CH_2NHCOOC_2H_5)C{\equiv}CH} \xrightarrow[Ca(OH)_2]{Ba(OH)_2\ \text{или}} \underset{(V)}{(CH_3)_2C(OCH_2CH_2NH_2)C{\equiv}CH}$$

Спектроскопические данные подтвердили наличие аминогруппы и тройной связи в полученном соединении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Цианэтиловый эфир диметилэтинилкарбинола был превращен в β-карбометоксиэтиловый эфир диметилэтинилкарбинола (I) по описанному ранее способу [1].

Получение гидразида (II). Смесь 64 *г* (0,38 *М*) β-карбометоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола, 20 *г* (0,4 *М*) гидразингидрата и 50 *мл* абсолютного этилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 15 час. Легкокипящие вещества отгоняют на кипящей водяной бане в вакууме водоструйного насоса. Получают 64 *г* гидразида (II) в виде бесцветного густого масла.

Получение азида (III) и уретана (IV). Раствор 30,6 *г* (0,18 *М*) гидразида (II) в 35 *мл* воды прибавляют при 0—5° и перемешивании к смеси 16 *мл* концентрированной серной кислоты, 72 *мл* воды и 100 *мл* эфира. После этого при 5—8° и перемешивании прибавляют раствор 12,42 *г* (0,18 *М*) нитрита натрия в 35 *мл* воды. Эфирный слой отделяют, а водный слой насыщают сульфатом аммония и трижды экстрагируют эфиром; эфирный слой объединяют с эфирным экстрактом и сушат сульфатом натрия. Эфирный раствор азида (III) прибавляют к 50 *мл* абсолютного этилового спирта, эфир отгоняют и раствор кипятят в течение 2,5 часа. Спирт отгоняют в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане. Получают 30,1 *г* уретана (I) в виде густого светло-коричневого масла.

Получение амина (V). а) Смесь 10 *г* (0,05 *М*) уретана (IV), 12 *г* гидрата окиси бария и 250 *мл* метилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 24 час. После охлаждения смеси осадок отфильтровывают и промывают на фильтре метиловым спиртом. Фильтрат упаривают, остаток экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и разгоняют. Получают 1,6 *г* β-аминоэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (V) с т. кип. 154—157°: n^{20}_D 1,4414; d^{20}_4 0,9013; найдено MR 37,24; вычислено MR 37,52. Найдено: C 66,37; 66,43; H 10,31; 10,49; N 10,78; 10,92%. $C_7H_{13}NO$. Вычислено: C 66,14; H 10,23; N 11,02%.

Получен пикрат с т. пл. 162—164° (из спирта). Найдено: N 15,81; 15,85%. $C_{13}H_{16}N_4O_8$. Вычислено: N 15,73%.

б) В круглодонную колбу, снабженную насадкой Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, помещают 140 *г* окиси кальция, 40 *г* уретана (IV) и 80 *мл* воды. Колбу нагревают на пламени горелки до прекращения отгонки воды. Реакционную колбу охлаждают, в нее прибавляют 60 *мл* воды и смесь снова нагревают до полной отгонки воды. Дистиллаты объединяют, насыщают поташом и многократно экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и разгоняют. Получают 7,2 *г* β-аминоэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (V) с т. кип. 73—76° (22 *мм*); 1, 4418.

ВЫВОДЫ

Предложен метод получения β-аминоэтилового эфира диметилэтинилкарбинола, исходя из β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 827.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, М. А. КАЛИК и М. Л. КИРМАЛОВА

РАСЩЕПЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ РЯДА ТИОФЕНА НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В процессе развития нашего исследования сульфидов ряда тиофена [1, 2] возникла необходимость найти доступный метод дезалкилирования алкилтиенилсульфидов, синтезированных нами из тиениллития, серы и галоидных алкилов [1]. Ранее было известно, что алкилбензилсульфиды дебензилируются натрием в жидком аммиаке [3], а позднее было показано, что и метильная группа легко отщепляется в таких же условиях от метилфенилсульфидов [4, 5]. Вместо жидкого аммиака применяется также пиридин [4] или спирт [6]. С сульфидами ряда тиофена подобные опыты не проводились.

Мы исследовали действие натрия в жидком аммиаке и спирте на бензил-(5-этил-2-тиенил)сульфид * и действие натрия в жидком аммиаке на метил- и этил-2-тиенилсульфиды и этил-(5-этил-2-тиенил)сульфид. Все эти алкилтиенилсульфиды дезалкилировались легко, и с хорошим выходом были выделены соответствующие маркаптаны. Бен-

* Получен методом, описанным нами ранее [1]; т. кип. 145° (3 *мм*); d^{20}_4 1,1188; n^{20}_D 1,6046.

зил-(5-этил-2-тиенил)сульфид расщеплялся в жидком аммиаке гораздо медленнее, с большим расходом натрия и с худшим выходом меркаптана. Проведение этой реакции в спирте не улучшило выхода. Литий в тетрагидрофуране в условиях, предложенных Гилманом с сотрудниками [7], очень энергично реагировал с этил-(5-этил-2-тиенил)-сульфидом, также отщепляя этильную группу от сульфидной серы, но реакция сопровождалась сильным осмолением и выход меркаптана был незначителен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расщепление метил-2-тиенилсульфида. 5,0 *г* (0,04 *М*) сульфида в 10 *мл* сухого эфира прибавлены к 50 *мл* жидкого аммиака. При температуре от —60 до —70° в токе сухого азота при перемешивании прибавлено небольшими порциями 1,8 *г* (0,08 *М*) металлического натрия. Синяя окраска раствора быстро исчезала, и только под конец она долго сохранялась. Охлаждение удалено, избыток натрия разлагался небольшим количеством хлористого аммония, аммиак испарялся в токе азота. Остаток смешан с 20 *мл* свободного от перекисей эфира, 10 *мл* метанола и 50 *мл* воды. Эфирный слой отделен, водный проэкстрагирован эфиром и подкислен 4*N* соляной кислотой до pH 6. Выделившееся масло извлечено эфиром, эфирный экстракт промыт раствором бикарбоната натрия, водой и высушен сульфатом магния. Эфир отогнан в токе азота Остаток (3,4 *г*, выход 79%) давал положительную реакцию на меркаптогруппу и перегонялся при 69—70° (14 *мм*). Продукт при хранении быстро темнел. В литературе [8] для 2-тиенилмеркаптана указана т. кип. 54° (5 *мм*).

2,4-Динитрофенил-2′-тиенилсульфид. Смесь растворов 0,8 *г* (0,007 *М*) 2-тиенилмеркаптана в 25 *мл* абсолютного спирта, 0,26 *г* (0,0065 *М*) едкого натра в 2 *мл* воды и 1,4 *г* (0,007 *М*) 2,4-динитрохлорбензола в 10 *мл* абсолютного спирта кипятилась в течение 10 мин. и фильтровалась в горячем состоянии. При охлаждении выпало кристаллическое вещество; оно отфильтровано, промыто абсолютным спиртом и высушено. Получено 1,7 *г* (выход 85%) сульфида с т. пл. 116—117°. После перекристаллизации из абсолютного спирта т. пл. 118—118,5°. В литературе [9] для сульфида указана т. пл. 119°. Найдено: С 42,42; 42,68; Н 2,25; 2,11; S 22,45; 22,64%. $C_{10}H_6N_2O_4S_2$. Вычислено. С 42,54; Н 2,14; S 22,72%.

Данные по расщеплению других сульфидов ряда тиофена сведены в таблицу.

Таблица

Взятый сульфид	Мол. отношение натрия к сульфиду и растворитель	Полученный меркаптан	Выход меркаптана в %
Этил-2-тиенилсульфид	2 Жидкий аммиак	2-Тиенилмеркаптан	77
Этил-(5-этил-2-тиенил)-сульфид	2 Жидкий аммиак	5-Этил-2-тиенилмеркаптан*	82
Бензил-(5-этил-2-тиенил)-сульфид	4,6 Жидкий аммиак	5-Этил-2-тиенилмеркаптан	56,3
Бензил-(5-этил-2-тиенил)-сульфид	13,6 Абсолют. спирт **	5-Этил-2-тиенилмеркаптан	54***

* 5-Этил-2-тиенилмеркаптан, т. кип. 84° (13 *мм*); описание синтеза его из 2-этилтиофена будет опубликовано позднее. 2,4-Динитрофенил-(5-этил-2-тиенил)сульфон, т. пл. 128°.

** При комнатной температуре в течение часа.

*** 38% исходного сульфида вернулось обратно.

ВЫВОДЫ

При действии натрия в жидком аммиаке алкилтиенилсульфиды легко дезалкилируются с образованием соответствующих меркаптанов ряда тиофена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик и М. Л. Кирмалова, Ж. общ. химии 29, 2034 (1959).
2. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик и М. Л. Кирмалова, Ж. общ. химии 29, 3631 (1959).
3. W. J. Patterson, V. du Vigneaud, J. Biol. Chem. 111, 393 (1935).

4. G. K. Hughes, E. O. Thompson, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 83, 269 (1949).
5. J. Goerdeler, J. Kandler, Ber. 92, 1679 (1959).
6. K. Hofmann, A. Bridgwater, A. E. Axelrod, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1253 (1949).
7. H. Gilman, J. Dietrich, J. Organ. Chem. 22, 851 (1957); J. Amer. Chem. Soc. 80, 380 (1958).
8. W. H. Houff, R. D. Schuetz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6316 (1953).
9. R. W. Bost, J. O. Turner, R. D. Norton, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1985 (1932).

С. З. ТАЙЦ и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

НОВЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТАДЕКАНОНА (ЭКЗАЛЬТОНА)

Ранее [1, 2] нами была показана возможность использования высокой реакционной способности тиофена для синтеза макроциклических систем при помощи реакции внутримолекулярного ацилирования и ацилоиновой конденсации. В данной работе описан метод синтеза экзальтона по следующему пути:

S → $CO(CH_2)_8Cl$ S (I) $\xrightarrow[HCl]{Zn}$ $(CH_2)_9Cl$ S (II) → $(CH_2)_9Cl$ S $COCH_2COOC_2H_5$ (III) →

$\xrightarrow[K_2CO_3]{NaJ}$ $(CH_2)_9$ S $COCHCOOC_2H_5$ (IV) → $(CH_2)_9$ S $COCH_2$ (V) $\xrightarrow{Ni(H)}$ $(CH_2)_{14}CO$ (VI)

Как видно из приведенной схемы, для построения боковой цепи здесь используются ω-хлоралкановые кислоты, ныне вполне доступные благодаря работам Несмеянова и сотрудников [3] в области теломеризации этилена.

Ацилированием тиофена в присутствии $SnCl_4$ получен 8-хлороктилтиенилкетон (I) с выходом 78%. (I) был восстановлен в 9-хлорнонилтиофен (II), который при ацилировании $C_2H_5OOCCH_2COCl$ [4] дал 2-(9-хлорнонил)-5-карбэтоксиацетилтиофен (III) с выходом 71%. (III) был превращен в 2-(9-йоднонил)-5-карбэтоксиацетилтиофен, из которого при циклизации в метилэтилкетоне над мелко раздробленным поташом с применением техники высокого разбавления [см., например, (2)] был получен кетоэфир (IV). Подобный метод внутримолекулярного отщепления галоидоводорода успешно применялся и ранее [5] для получения циклических соединений. В нашем случае выход на стадии циклизации составляет 67%; в действительности он, по-видимому, выше, так как перегонка продукта реакции даже в вакууме 0,15—0,2 *мм* сопровождается сильным разложением. 2-Карбэтокси-(11)-α-циклотиенон-1 * (IV) очищался перегонкой в вакууме порядка 10^{-5} *мм*. Кетонным расщеплением (IV) получен (11)-α-циклотиенон-1 (V) с выходом 87%. Если циклизацию проводить без промежуточного выделения йодида, а неперегнанный продукт циклизации подвергать кетонному расщеплению, то выход (V) составляет 49%, считая на (III). Восстановительной десульфуризацией (V) при помощи скелетного никеля был получен экзальтон (VI) с выходом 75%.

Если учесть, что ранее экзальтон был получен пиролизом солей соответствующей дикарбоновой кислоты с выходом максимально 9,6% [6], методом Циглера с выходом 30—40% [7], а при помощи ацилоиновой конденсации с выходом порядка 50% [8], то становится ясным, что наш метод как по выходу (43,5% считая на III), так и по простоте операций можно рассматривать как препаративный.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Хлороктилтиенилкетон (I). 15 *г* тиофена ацилируют 40 *г* $Cl(CH_2)_8COCl$ [3] в 150 *мл* C_6H_6 в присутствии 23,2 *мл* $SnCl_4$ при $-3 \div 3°$. Разложение проводят при 5° добавлением 110 *мл* HCl (1 : 10). Разгонка в вакууме дает 36 *г* (I) с т. кип. 167—169° (1,7 *мм*); n_D^{20} 1,5323; d_4^{20} 1,1089; найдено *MR* 72,38; вычислено *MR* 72,49; выход

* Номенклатуру макроциклических соединений, включающих тиофеновое кольцо, см. [2].

78%. Найдено: C 60,18; 60,15; H 7,32; 7,12%. $C_{13}H_{19}ClOS$. Вычислено: C 60,30; H 7,34%. Семикарбазон (I) имеет т. пл. 101,5—102,5° (из водного CH_3OH). Найдено: C 53,52; 53,70; H 7,07; 6,94; N 13,01; 12,86%. $C_{14}H_{22}ClN_3OS$. Вычислено: C 53,23; H 6,99, N 13,3%.

9-Хлорнонилтиофен (II) получают восстановлением 65 *г* (I), 260 *г* Zn-стружки в смеси 195 *мл* воды, 390 *мл* спирта и 260 *мл* концентрированной HCl (2 часа при 20° и 1 час при кипении). После разбавления водой, экстракции и разгонки получают 41,1 *г* (II) с т. кип. 126,5—131° (0,7 *мм*); n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,0271; найдено *MR* 71,03; вычислено *MR* 71,23; выход 66%. Найдено: C 64,19; 64,05; H 8,66; 8,79; Cl 14,82; 14,91; S 12,82; 12,61%. $C_{13}H_{21}ClS$. Вычислено: C 63,78; H 8,69; Cl 14,48; S 13,09%.

2-(9-Хлорнонил)-5-карбэтоксиацетилтиофен (III). 45,8 *г* (II) ацилируют 48,5 *г* $C_2H_5OOCCH_2COCl$ [4] в 525 *мл* C_6H_6 в присутствии 26,2 *мл* $SnCl_4$. После разложения реакционной массы 660 *мл* разбавленной (1 : 10) HCl и отгонки растворителя получают низкотемпературной кристаллизацией из эфира 46,9 *г* (III) с т. пл. 30,6—31,3°; выход 71,5%. Найдено: C 60,51; 60,27; H 7,71; 7,51%. $C_{13}H_{27}ClO_3S$. Вычислено: C 60,24; H 7,58%.

2-(9-Йоднонил)-5-карбэтоксиацетилтиофен получают кипячением (III) с избытком NaJ в ацетоне или метилэтилкетоне. Выход 81 и ~100% соответственно; продукт очищают низкотемпературной кристаллизацией из эфира; т. пл. 29,5—30,7°. Смешанная проба с (III) плавится при 20—22°. Найдено: C 47,85; 48,06; H 6,09; 5,86%. $C_{18}H_{27}JO_3S$. Вычислено: C 48,00; H 6,04%.

Циклизация 2-(9-йоднонил)-5-карбэтоксиацетилтиофена. 5,65 *г* последнего в 500 *мл* метилэтилкетона добавляют в течение 30 час. с применением техники высокого разбавления в кипящую смесь 1300 *мл* метилэтилкетона и 200 *г* мелко измельченного поташа. Смесь кипятят 8 час., отфильтровывают, многократно промывают метилэтилкетоном поташ, растворяют его в воде и отслоившийся метилэтилкетон добавляют к основной массе. Отгоняют метилэтилкетон и 5,41 *г* продукта циклизации (густое желтое масло) разгоняют в вакууме; т. кип. 189—192° (0,15—0,2 *мм*) (сильное разложение). Получается 2,7 *г* продукта (выход 67%). Разгонкой продукта реакции в высоком вакууме ($3 \cdot 10^{-5}$ *мм*) получают стекловидное, почти бесцветное вещество (температура в бане 155°), соответствующее по анализу и молекулярному весу 2-карбэтокси-(11)-α-циклотиенону-1 (IV); найден* мол. вес 321; 326; вычислен мол. вес 322,4. Найдено: C 66,62; 66,74; H 8,01; 8,07%. $C_{18}H_{26}O_3S$. Вычислено: C 67,06; H 8,13%.

(11)-α-Циклотиенон-1 (V). 3,7 *г* (IV) кипятят 8 час. с раствором 20 *мл* концентрированной HCl в 80 *мл* CH_3OH. После разбавления водой, экстракции и отгонки эфира получают 2,5 *г* (выход 87%) вещества с т. пл. 45—46,2° (из гексана). Найдено: C 72,08; 71,83; H 8,80; 8,63; S 12,65; 12,67%. $C_{15}H_{22}OS$. Вычислено: C 71,97; H 8,87; S 12,82%. Семикарбазон (V) имеет т. пл. 193,5—194,5° (из спирта). Найдено: C 62,49; 62,78; H 8,10; 8,10; S 10,35; 10,32; N 13,27; 13,50%. $C_{16}H_{25}ON_3S$. Вычислено: C 62,5; H 8,19; S 10,67; N 13,67%.

При подобном расщеплении 7,74 *г* неперегнанного продукта циклизации, полученного без промежуточного выделения йодида из 10 *г* (III), выделяют 3,4 *г* (V) с т. кип. 127,5—132° (0,05 *мм*) и т. пл. 41—43°; выход на исходный (III) 49%.

Экзальтон (VI). 2 *г* (V) в смеси 150 *мл* спирта и 60 *мл* ацетона перемешивают с 9 *г* скелетного никеля при ~20° до отрицательной пробы на серу. Отфильтровывают никель и после отгонки растворителей продукт кристаллизуют из спирта. Получают 1,35 *г* (VI) с т. пл. 63,5—64°; выход 75,2%. Найдено: C 80,07; 80,30; H 12,47; 12,36%. $C_{15}H_{28}O$. Вычислено: C 80,29: H 12,58%. Семикарбазон имеет т. пл. 184,5—186,5°. Найдено: N 14,76; 15,01%. $C_{16}H_{31}ON_3$. Вычислено: N 14,92%. Описано в литературе для экзальтона: т. пл. 63° [6]; 63—64° [5]; 65,6° [10], семикарбазон экзальтона, т. пл. 187—188° [6]; 189—190° [11].

ВЫВОДЫ

Разработан новый способ синтеза экзальтона циклизацией 2-(9-галоиднонил)-5-карбэтоксиацетилтиофена, кетонным расщеплением образующегося макроциклического кетоэфира в макроциклический кетон ряда тиофена и восстановительной десульфуризацией последнего в экзальтон.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц и Л. И. Беленький, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1262.
2. Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц и Л. И. Беленький, Ж. общ. химии **29**, 3564 (1959); Авт. свид. № 120841; 3.X.1958.
3. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 224.
4. H. Staudinger, H. Becker, Ber. **50**, 1016 (1917).

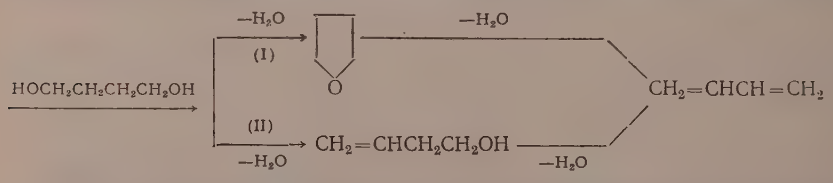
* Молекулярный вес определен дистилляционным способом [9].

5. A. Lüttringhaus, K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 528, 155 (1937); H. Hunsdieker, H. Erlbach, E. Vogt, Франц. пат. 839188; Chem. Zbl., 1939 II, 2481; H. Hunsdieker, Ber. 75, 1196, 1200 (1942); Ber. 76, 142 (1943).
6. L. Ruzicka, M. Stoll, Helv. 9, 249 (1926); Герм. пат. 441273 (Friedl.) 15, 109; M. Stoll, A. Rouve, Helv. chim. acta 27, 1570 (1944).
7. K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933).
8. V. Prelog, L. Frenkel, M. Kobelt, P. Barman, Helv. chim. acta 30, 1741 (1947); Англ. пат. 680994; Chem. Abstrs 48, 717 (1956); Швейц. пат. 272568; Chem. Abstrs 46, 3563 (1954).
9. М. Л. Шутер и Б. Ю. Гординский, Ж. анал. химии 13, 150 (1958).
10. P. Geral, Anales soc. espan. fis. quim. 33, 438 (1935); Chem. Abstrs 29, 6489 (1923).
11. L. Ruzicka, Helv. chim. acta. 11, 1168 (1928).

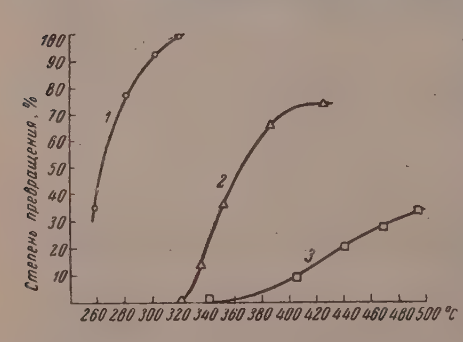
Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

О ДВУХ ПУТЯХ СТУПЕНЧАТОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ БУТАНДИОЛА-1,4 В ДИВИНИЛ НА ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Полная дегидратация бутандиола-1,4 в дивинил была осуществлена в промышленном масштабе на фосфате натрия, нанесенном на кокс. Превращение в дивинил при 280° составляло 20—30% за один проход [1]. В патентной литературе в качестве катализаторов этого процесса рекомендованы также окиси алюминия и хрома, хлористый и двухзамещенный фосфат кальция [2]. Для частичной дегидратации бутандиола-1,4 в тетрагидрофуран предложены: фосфорные кислоты [3] и фосфаты, хлориды, сульфаты и окислы металлов, силикагель и др. [4], катионообменные смолы [5]. Эти данные не дают ясного представления об условиях, в которых бутандиол претерпевает частичную дегидратацию в тетрагидрофуран, и путях его полной дегидратации в дивинил. Последняя может протекать как через тетрагидрофуран (I), так и через бутенол (II) по схеме:



В настоящей работе исследовалась ступенчатая дегидратация бутандиола-1,4 в присутствии трикальцийфосфатного катализатора, активного в реакциях дегидратации алифатических спиртов [6]. Опыты проводились на установке проточного действия [6]. Объем катализатора 25 *мл*, размер зерен 2×3 *мм*. После опыта катализатор регенерировался в струе воздуха при 400—450°. Использованный бутандиол-1,4 имел т. кип. 106° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 1,015, а тетрагидрофуран — т. кип. 64—65°; n_D^{20} 1,4075; d_4^{20} 0,8878. В каждом опыте через катализатор пропускалось 15—20 *мл* дегидратируемого вещества со скоростью 17,5 *мл/час*. Жидкие продукты реакции фракционировались на колонке в 12 теоретических тарелок. В полученных фракциях определялось содержание карбонильных групп (оксимированием) и непредельных связей (бромометрически). Положение двойной связи определялось методом КРС. Газообразные продукты анализировались хроматографическим методом на окиси алюминия. Учитывался также объем растворенного газа, который выделялся из катализата при нагревании.



Фиг. 1. Влияние температуры на дегидратацию бутандиола-1,4 и тетрагидрофурана:

1 — дегидратация бутандиола-1,4 в тетрагидрофуран. Превращение в газообразные продукты: бутандиола-1,4 (*2*) и тетрагидрофурана (*3*)

Полученные результаты показали, что до 320° исключительно селективно протекает реакция I: выход тетрагидрофурана достиг 98% от теорет. (фиг. 1, кривая *1*), газообразование отсутствует. При 336° выход газа составил 14%, а при 426° — 73%, при-

нимая выделившийся газ за дивинил (фиг. 1, кривая *2*). В газообразных продуктах опыта при 426° было определено в %: C_4H_6 64,5, C_4H_8 4,9, C_4H_{10} 0,2, C_3H_6 16,9, C_3H_8 0,4, C_2H_4 2,3, C_2H_6 0,8, CH_4 0,9, CO 4,1. Как видим, в газе содержится лишь 64,5% дивинила, остальное — продукты побочных реакций.

Если дегидратация бутандиола в дивинил протекает через стадию I, то следует ожидать, что и при температурах выше 320° в жидких катализатах будет находиться только вода и тетрагидрофуран. Однако оказалось, что в катализатах опытов, проведенных в интервале температур 336—426°, кроме тетрагидрофурана и воды содержатся и другие продукты реакции. В таблице представлены результаты разгонки катализата (после сушки прокаленным поташом) опыта, проведенного при 336°. Из таблицы видно, что в катализате было обнаружено 47,5% тетрагидрофурана (фракции I и II). Из фракции III был получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 123°, смешанная проба которого с гидразоном масляного альдегида не показала депрессии температуры плавления. Фракции V и VI были объединены и подвергнуты повторной разгонке. При этом были снова получены две фракции со сходными свойствами (I: т. кип. 113—115°; n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 0,8676 и II: т. кип. 115°; n_D^{17} 1,4260; d_4^{20} 0,8460), близкими к свойствам бутен-1-ола-4, который по литературным данным [7] имеет: т. кип. 112—113,5°; n_D^{20} 1,4244; d_4^{20} 0,8475. Содержание непредельного спирта в обеих фракциях, определенное по бромному числу, было 93,5—94%, методом ацетилирования в пиридине (на холоду) — 93,5—94,0%, а по водородному числу (гидрированием на скелетном никеле при 20°) — 100%. При исследовании спектра КРС фракции I была обнаружена частота 1643 [6], характерная для бутен-1-ола-4, и частота 1677 (I), характерная для бутен-2-ола-4 (интенсивность оценивалась по почернению), что соответствует примерно 80% бутен-1-ола-4 и 20% бутен-2-ола-4. Образующийся при повышенных температурах масляный альдегид, вероятно, является продуктом реакции изомеризации бутен-2-ола-4. Последний, в свою очередь, мог образоваться из бутен-1-ола-4.

Таблица

Фракция	Температура кипения в °С	Количество фракции в %	$n_D^{22,5}$	Содержание карбонилсодержащих соединений, считая на масляный альдегид, в %	Содержание непредельных соединений, считая на бутенол, в %
I	61—62,5	14,9	1,4005	8,8	0,3
II	62,5—65	32,6	1,4042	1,0	0,0
III	67—97	8,2	1,4090	8,3	18,7
IV	97—112	4,8	1,4190	6,1	78,6
V	112—115	20,6	1,4210	0,5	92,1
VI	115—120	8,2	1,4275	1,0	96,0
Остаток		6,2	—	—	—

Остается неясным, каким путем образуется бутенол при повышенных температурах: изомеризацией тетрагидрофурана или непосредственно из бутандиола. Для изучения этого вопроса нами исследовалось поведение тетрагидрофурана в интервале температур 340—494° (фиг. 1, кривая *3*). Оказалось, что при 340° газообразование отсутствует, а тетрагидрофуран возвращается неизмененным. Следовательно, его изомеризация в бутенол не имеет места. Заметное газообразование начинается только при температурах выше 400°. При 406° выход газа составил 9%, а при 494° — 34%, принимая выделившийся газ за дивинил. Состав газообразных продуктов реакции при 440° в %: C_4H_6 46,7, C_4H_8 5,8, C_4H_{10} 0,4, C_3H_6 23,0, C_3H_8 2,2, C_2H_4 6,0, C_2H_6 2,6, CH_4 4,2, H_2 5,2, CO 5,5. В катализатах опытов при 406—494° обнаружены только тетрагидрофуран и вода. Таким образом тетрагидрофуран начинает каталитически превращаться в дивинил и другие газообразные продукты при температурах, которые почти на 100° выше тех, при которых эти газы образуются из бутандиола-1,4. Из этих данных вытекает, что при температурах выше 320° изменяется механизм реакции, появляется второе направление дегидратации бутандиола, протекающее, по-видимому, со значительно большим температурным коэффициентом, чем направление I. Следовательно, в этом процессе дивинил в основном образуется через бутенол, а не через тетрагидрофуран, как указывается в [1].

ВЫВОДЫ

1. В интервале температур 260—320° на трикальцийфосфатном катализаторе бутандиол-1,4 селективно дегидратируется в тетрагидрофуран. При температурах выше 320° из бутандиола наряду с тетрагидрофураном образуются бутен-1-ол-4, бутен-2-ол-4, масляный альдегид, дивинил и другие газообразные продукты.

2. Тетрагидрофуран не изомеризуется в бутенол при 340° и начинает превращать-

ся в дивинил при температуре, которая почти на 100° выше, чем температура начала дегидратации бутандиола-1,4 в дивинил.

3. Выше 320° бутандиол-1,4 дегидратируется одновременно в двух направлениях: в тетрагидрофуран и бутенол, но дивинил образуется главным образом из последнего.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, Госхимиздат, 1957, стр. 112, 128.
2. Англ. пат. 506674; Chem. Abstrs, 9328[3] (1939).
3. Пат. США 2251835; Chem. Abstrs, 7421[8] (1941); Англ. пат. 505904; Chem. Abstrs, 9328[3] (1939).
4. Франц. пат. 845305; Chem. Abstrs, 1068[8] (1941); Англ. пат. 508548; Chem. Abstrs 779[7] (1940).
5. Ed. Swistak, Compt. rend. **240**, 1544 (1955).
6. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, № 10 (в печати).
7. Ю. А. Горин, В. С. Иванов, Т. Г. Пушнова и В. В. Златогурская, Ж. общ. химии 4, 1104 (1959).

К. Т. ПОРОШИН и ВЯЧ. И. МАКСИМОВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N,N-ДИБЕНЗИЛ-DL-ФЕНИЛАЛАНИНА И N,N-ДИБЕНЗИЛ-DL-АЛАНИНА

Известен способ получения N,N-дибензил-α-аминокислот [1], заключающийся в бензилировании α-аминокислот действием на них хлористого бензила в водно-спиртовой щелочи, при этом бензилирование проходит одновременно по аминогруппе и по карбоксилу. Полученный бензиловый эфир N,N-дибензил-α-аминокислоты далее омыляется кипячением со щелочью, в некоторых случаях при 120°. Такая обработка α-аминокислоты приводит к полной ее рацемизации. Следовательно, главным препятствием для использования дибензильной защиты в синтезе пептидов является малая доступность оптически активных N,N-дибензил-α-аминокислот. Описан лишь один метод выделения L-изомеров из рацематов [1] при помощи трео-1-(*p*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3. Вместе с тем по сравнению с другими распространенными методами защиты дибензильная имеет следующие преимущества: 1) ее исключительная устойчивость по отношению к гидролитическим агентам; 2) способность образовывать соли с различными кислотами, что позволяет всегда получать кристаллические производные N,N-дибензил-α-аминокислот и N,N-дибензилпептидов; 3) возможность снимать гидрированием над Pd-чернью защитную группу, которая в то же время не снимается $HBr \cdot CH_3COOH$, что позволяет комбинировать ее с бензиловыми эфирами в синтезе пептидов и др.

В данной работе описано получение N,N-дибензил-α-аминокислот через их бензиловые эфиры обработкой последних HBr в ледяной CH_3COOH. Изучена реакция гидброминолиза бензиловых эфиров N,N-дибензил-*D,L*-аланина и N,N-дибензил-*D,L*-фенилаланина при различных температурах, степени насыщения ледяной CH_3COOH бромистым водородом. Следует отметить, что гидброминолиз проходит в мягких условиях (комнатная температура).

Оказалось, что реакция гидброминолиза

$$(C_6H_5CH_2)_2N-\underset{R}{\overset{|}{C}}H-COOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{HBr\cdot CH_3COOH}$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH_2Br + (C_6H_5CH_2)_2N-\underset{R}{\overset{|}{C}}H-COOH \cdot HBr$$

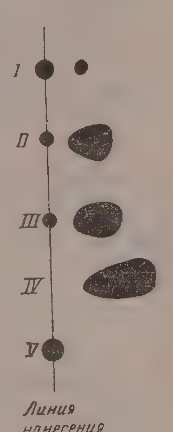
протекает при комнатной температуре очень чисто (см. электрофореграмму) без снятия бензильных групп с азота. Обработка бензилового эфира N,N-дибензил-*D,L*-фенилаланина ледяной CH_3COOH, насыщенной HBr, при комнатной температуре в течение 5—6 дней, приводит к образованию чистого N,N-дибензил-*D,L*-фенилаланина (бромгидрата). Следует отметить, что бромгидрат дибензиламинокислоты может быть непосредственно применен в синтезе пептидов. При кипячении эфира в ледяной

CH_3COOH, насыщенной HBr, как установлено электрофорезом на бумаге, начинают сниматься бензильные группы и с азота, при этом образуется смесь веществ: бензиловый эфир дибензилфенилаланина, дибензилфенилаланин, бензилфенилаланин и фенилаланин. В случае *D,L*-аланина эта реакция полностью и чисто проходит при кипячении соответствующего эфира в $HBr \cdot CH_3COOH$ ($d=1,270$) в течение 45 мин.

Известно [2], что гидробромінолиз КБЗ *-группы проходит за 15 мин. бензиловых эфиров аминокислот и пептидов за ~12 час. В сравнении с этими данными видна повышенная прочность эфирной связи бензиловых эфиров N,N-дибензил-α-аминокислот по отношению к гидробромінолизу, повышенная прочность наблюдается и при омылении щелочью. N,N-дибензил-*D,L*-аланин и N,N-дибензил-*D,L*-фенилаланин, подобно N,N-дибензил-*D,L*-лейцину [3] под действием PCl_5, $POCl_3$, $SOCl_2$ и $COCl_2$ образуют неустойчивые хлорангидриды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N,N-дибензил-*D,L*-фенилаланина. 13 *г* *DL*-фенилаланина и 15 *г* NaOH растворены в смеси 60 *мл* спирта и 100 *мл* воды. При кипячении в течение 10—15 мин. прилиты 40 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$, кипячение продолжалось 30—40 мин. После охлаждения добавлен хлороформ; органический слой упаривался в вакууме (100°, 12—15 *мм* Hg). При добавлении к оставшемуся маслу небольшого количества $HBr \cdot CH_3COOH$, а затем смеси эфира и хлороформа (примерно 8 : 2) выделился кристаллический бромгидрат бензилового эфира N,N-дибензил-*D,L*-фениланина (34 *г*, т. е. 84%; т. пл. 151°). 30 *г* последнего обрабатывали 20 *мл* ледяной CH_3COOH, насыщенной HBr: через 7 дней упаривали досуха (80%, т. пл. 171—172°); бромгидрат обрабатывался 50 *мл* концентрированного NH_4OH и 250 *мл* воды и оставлялся на ночь, потом подкислялся большим объемом разбавленной CH_3COOH. Общий выход от исходного фенилаланина 60%; т. пл. 116—117°. Вычислено: C 80,00; H 6,66; N 4,58%. Найдено: C 80,13; 80,08; H 6,86; 6,78%; N 4,18; 4,22; 4,34%. Вещество растворимо в органических растворителях, кроме петролейного эфира, в CH_3COOH (при разбавлении водой выпадает), в HCl, щелочах, довольно хорошо растворимо в аммиаке. При кипячении дибензилфенилаланина в изоамиловом спирте с $CuCO_3$, водой и небольшой добавкой CH_3COOH образуется интенсивно окрашенный зеленый раствор, из которого при стоянии в течение недели выпадает фиолетово-красный осадок, с обесцвечиванием раствора. При нагревании этого осадка в изоамиловом спирте снова образуется зеленый раствор, из которого при охлаждении снова выпадает красно-фиолетовый осадок.



Фиг. 1. Электрофореграмма. Растворитель 30% CH_3COOH; градиент ~9 v/*см*. Гидробромінолиз бензилового эфира дибензилфенилаланина (при комнатной температуре). Время гидробромінолиза: I — 4 часа; II — 40 час.; III — 53 часа; IV — 136 час.; V — 0 час. (Исходное вещество). Время электрофореза: I — 3 ч. 10 м.; II — 3 часа; III — 3 ч. 15 мин.; IV — 5 час.; V — до 16 час.

Гидробромінолиз, примененный в этом синтезе, исследован электрофорезом на бумаге (фиг. 1). При электрофорезе бензиловый эфир дибензилфенилаланина в 30%-ной CH_3COOH остается неподвижным, дибензилфенилаланин движется к катоду.

При кипячении с ледяной CH_3COOH, насыщенной HBr, начинают сниматься бензильные группы с азота, и на электрофореграмме проявляются пятна бензилфенилаланина (движется в два раза быстрее дибензилфенилаланина) и фенилаланина (в три раза быстрее). При обработке нингидрином фенилаланин проявляется первым в виде фиолетового пятна, потом желто-оранжевый бензилфенилаланин и при сильном и длительном нагревании — желтовато-серое пятно дибензилфенилаланина.

Синтез N,N-дибензил-*D,L*-аланина. Этот синтез проведен без выделения бензилового эфира. К 15 *г* *D,L*-аланина и 30 *г* NaOH приливалось 0,5 *л* 80%-ного изопропилового спирта и 100 *мл* хлористого бензила; смесь кипятилась 3 часа; выпавшие кристаллы NaCl отфильтровывались, а маточный раствор упаривался в вакууме (100°); к оставшемуся маслу добавлялось 160 *мл* $HBr \cdot CH_3COOH$ ($d=1,270$), кипятили 45 мин.; выпавшие после охлаждения кристаллы NaBr отфильтровывались; маточный раствор упаривался досуха; кристаллическое вещество промывалось 300—400 *мл* воды (pH не менее 7), добавлялся эфир и оставлялся на ночь, отфильтровывался и еще несколько раз промывался эфиром (выход 53 *г*, т. е. более 90%, после перекристаллизации из воды т. пл. 131—134°). К осадку добавлялся большой объем эфира, и пропускался ток NH_3 до появления запаха; осадок фильтровался и промывался несколько раз эфиром (всего ~2 *л*). После упаривания эфира получен дибензилаланин; выход 28 *г* (62%); т. пл. 96—98°

* КБЗ обозначает $C_6H_5CH_2OCO$—.

Литературные данные [1]: т. пл. 96—98°; т. кип. 230—235° (16 *мм*), причем при перегонке конденсат немного осмолился.

К перегнанному веществу добавлено небольшое количество толуола и через несколько дней кристаллы отфильтрованы. Вычислено: С 75,83; Н 7,34; N 5,20%. $C_{17}H_{19}NO_2$. Найдено: С 75,80; 75,67; Н 7,14; 7,22; N 5,41; 5,51%.

Электрофоретически вещество однородно, движется так же, как и другие дибензиламинокислоты. Вещество растворимо в метаноле, хлороформе, этилацетате, хуже — в эфире, плохо — в петролейном эфире. При кипячении в хлороформе с $CuCO_3$ и водой дает малиновое окрашивание хлороформенного раствора. С PCl_5 в хлороформе при комнатной температуре активно выделяет эквивалентный объем газа (СО, горит синим пламенем, не поглощается щелочью).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы по новому методу N,N-дибензил-*D,L*-аланин и N,N-дибензил-*D,L*-фенилаланин.
2. Изучена реакция гидроброминолиза бензиловых эфиров этих аминокислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
5.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Velluz, G. Amiard, R. Heymes, Bull. Soc. chim. France [5] 22, 201 (1955).
2. D. Ben-Ishai, A. Berger, J. Organ. Chem. 17, 1565 (1952).
3. Н. А. Поддубная и В. И. Максимов, Ж. общ. химии 29, 3483 (1959).

С. С. ЗАВОДНОВ и П. А. КРЮКОВ

О ВЕЛИЧИНЕ ВТОРОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Определение второй константы диссоциации сероводородной кислоты было предпринято нами в связи с изучением состояния сероводорода в термальных минеральных водах. Если для значений первой константы диссоциации сероводородной кислоты — K_{1H_2S} недавно получены надежные величины в широком интервале температур [1], то для значений K_{2H_2S} достаточно точных данных нет. Для определения K_{2H_2S} применялись различные методы, основанные на изучении растворимости сульфидов [2—4], понижении температуры замерзания растворов Na_2S [5, 6], определении концентрации гидроксильных ионов [3, 7] и величины pH в растворах солей сероводородной кислоты [8—10]. Наиболее точных результатов следовало ожидать от применения последнего метода. Однако необходимое при этом измерение величины pH в сильно щелочных растворах (в области pH>11) было связано до последнего времени с большими затруднениями вследствие щелочной ошибки, даваемой стеклянным электродом из стекла обычного состава ЭС-1 (Корнинг 015).

Кюбли [8], а также Туманова, Мищенко и Флис [10], применившие такие стеклянные электроды для измерения pH в растворах солей сероводородной кислоты, вносили в найденные величины значительные поправки *. В связи с указанными затруднениями Конопик и Леберль [9] измеряли величины pH растворов Na_2S колориметрическим методом, но и его точность недостаточна, особенно при наблюдавшемся обесцвечивании индикатора. В последние годы были разработаны составы электродных стекол [11, 12], пригодных для измерений в сильно щелочной области и при высоких температурах, а также рецептуры соответствующих буферных растворов [13, 14]. Это позволило нам предпринять новую попытку определения величины K_{2H_2S}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный метод состоял в измерении pH растворов Na_2S в широком интервале концентраций. Стеклянные электроды были изготовлены из стекла № 106, разработанного на кафедре физической химии Ленинградского государственного университета [12]. Электроды калибровались по буферным растворам [бифталат калия,

* В работе Кюбли неправильно произведен расчет. Исправленное нами значение K_{2H_2S} при 20° равно 12,88 вместо приводимого значения 12,44.

фосфатная смесь, бура и раствор $Ca(OH)_2$], значения pH которых в интервале от 0 до 60° приводятся в работах Бейтса и его сотрудников [13, 14]. Измерения производились при помощи потенциометра ППТВ-1 с усилителем на лампе 6Ж1Ж [15] и с зеркальным гальванометром. Измерительная ячейка помещалась в широкогорлый сосуд Дьюара и термостатировалась циркулировавшей водой от термостата ТС-15.

Перекристаллизация Na_2S, а также все измерения pH в растворах Na_2S производились в токе азота, который из баллона поступал для очистки в колонку с пирофорной медью, нагретой до 200°, а затем пропускался через промывные склянки с насыщенным раствором $Ba(OH)_2$ и водой.

Вычисление pK_{2H_2S} производилось, исходя из уравнения

$$pK_{2H_2S} + c\mu = pH - \lg\frac{[S'']}{[HS']} + 1,5\sqrt{\mu} \quad (1)$$

Существенной особенностью определения второй константы диссоциации H_2S по сравнению с определением констант диссоциации более сильных кислот, например угольной, является затруднение в вычислении отношения $\frac{[S'']}{[HS']}$. Если в случае угольной кислоты отношение $\frac{[CO_3'']}{[HCO_3']}$ известно достаточно точно из соотношения взятых количеств средней и кислой соли с введением незначительной поправки на гидролиз CO_3'', то в случае растворов Na_2S все количество HS' образуется в результате гидролиза ионов S''.

Отношение $\frac{[S'']}{[HS']}$ вычислялось по величине pH и исходной концентрации Na_2S, как описано ниже. В растворах Na_2S должны выполняться соотношения:

$$[Na^{\cdot}] + [H^{\cdot}] = [OH'] + [HS'] + 2\,[S''] \quad (2)$$

$$\Sigma S = [H_2S] + [HS'] + [S''] \quad (3)$$

и

$$2\Sigma S = [Na^{\cdot}] \quad (4)$$

В рассматриваемом случае можно пренебречь $[H^{\cdot}]$ и $[H_2S]$ по сравнению с $[Na^{\cdot}]$, $[HS'[$ и $[S'']$. Подставляя $[OH'] = \frac{K_W\gamma_{H_2O}}{a_{H^{\cdot}}\gamma_{OH'}}$ и решая уравнения (2, 3, 4) относительно $[S'']$ и $[HS']$, получим:

$$[S''] = \Sigma S - \frac{K_W\gamma_{H_2O}}{a_{H^{\cdot}}\gamma_{OH'}}, \quad [HS'] = \frac{K_W\gamma_{H_2O}}{a_{H^{\cdot}}\gamma_{OH'}}$$

Значение γ_{H_2O} при небольших концентрациях раствора принимается равным единице. Вычисление ионной силы растворов Na_2S и $\gamma_{OH'}$ производилось методом последовательного приближения. В первом приближении $[OH']_1$ принималось равной $\frac{K_W}{a_{H^{\cdot}}}$, $[HS']_1 = [OH']_1$, $[S'']_1 = \Sigma S - [HS']_1$ и $[Na^{\cdot}] = 2\Sigma S$. Полученное значение μ_1 использовалось для вычисления $\gamma_{1OH'}$ по уравнению Дебая—Гюккеля. Во втором приближении $[OH']_2$ принималась равной $\frac{K_W}{a_{H^{\cdot}}\gamma_{1OH'}}$, $[HS']_2 = [OH']_2$, $[S'']_2 = \Sigma S - [HS']_2$ и $[Na^{\cdot}] = 2\Sigma S$. Полученное значение μ_2 использовалось для вычисления $\gamma_{2OH'}$ и т. д. Мы ограничивались третьим приближением.

Если изобразить графически найденные описанным способом значения правой части уравнения (1) как функцию μ, то получим зависимость, близкую к прямолинейной. Путем экстраполяции до нулевого значения μ по способу наименьших квадратов может быть найдена величина pK_{2H_2S}. В таблице приводятся экспериментальные данные по определению pH в растворах Na_2S, величины $pK'_{2H_2S} = pH - \lg\frac{[S'']}{[HS']} + 1,5\sqrt{\mu}$ и найденные по способу наименьших квадратов значения показателей термодинамической константы pK_{2H_2S}. Величина pK'_{2H_2S}, как видно из приводимых данных, мало зависит от μ. Зависимость второй константы диссоциации сероводородной кислоты от температуры может быть выражена уравнением

$$pK_{2H_2S} = 12,93_4 - 0,016_5\,(t - 20°)$$

Определение pK_{2H_2S}

T в °C	ΣS ($M/л$)	pH	μ	pK'_{2H_2S}	pK_{2H_2S}	T в °C	Σ ($M/л$)	pH	μ	pK'_{2H_2S}	pK_{2H_2S}
20	0,1050	12,54	0,2804	13,02	12,94	40	0,1012	$12,08_8$	0,2589	12,65	12,61
	0,0694	12,48	0,1795	12,97			0,06072	$11,93_0$	0,1479	12,62	
	0,0354	12,37	0,0856	12,95			0,03643	$11,82_6$	0,0839	12,62	
	0,0354	12,37	0,0856	12,95			0,02186	$11,68_5$	0,0480	12,60	
	0,0295	12,33	0,0699	12,96			0,01286	$11,51_5$	0,0273	12,62	
	0,0173	$12,18_7$	0,0392	12,92		50	0,1012	$11,78_3$	0,2545	12,51	12,43
	0,01616	12,18	0,0361	12,97			0,06072	$11,71_0$	0,1434	12,52	
	0,01140	12,07	0,0248	12,96			0,05060	$11,65_8$	0,1181	12,48	
	0,00812	11,95	0,0174	12,94			0,03643	$11,58_2$	0,0821	12,48	
	0,00654	11,88	0,0138	12,97			0,02530	$11,47_0$	0,0555	12,43	
30	0,05060	12,16	0,1229	12,82	12,76		0,02143	$11,42_1$	0,0464	12,44	
	0,03036	$12,05_5$	0,0699	12,84			0,01286	$11,24_6$	0,0269	12,43	
	0,02143	$11,95_0$	0,0482	12,76		60	0,1012	$11,53_0$	0,2550	12,25	12,28
	0,01822	$11,91_5$	0,0400	12,83			0,06072	$11,45_1$	0,1444	12,24	
	0,01286	$11,79_8$	0,0277	12,79			0,03643	$11,34_7$	0,0813	12,29	
	0,01093	$11,74_1$	0,0234	12,77			0,02143	$11,18_0$	0,0462	12,23	
	0,00772	$11,61_7$	0,0162	12,75			0,01286	$11,01_5$	0,0268	12,32	
							0,00772	$10,82_2$	0,0158	12,27	

ВЫВОДЫ

Определены вторые константы диссоциации сероводородной кислоты в интервале температур 20—60°.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
9.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Головин, Гидрохимические материалы **29**, 179 (1959).
2. J. Knox, Z. Elektrochem. **12**, 477 (1906).
3. J. Knox, Trans. Faraday Soc. **4**, 29 (1908).
4. M. Aumeras, Compt. rend. **186**, 1724 (1928).
5. K. Jellinek, J. Czerwinski, Z. phys. Chem. **102**, 438 (1922).
6. K. Iellinek, Lehrbuch der physikalischen Chem. 4, Stutgart, 1933.
7. F. W. Kuster, E. Heberlein, Z. anorgan. Chem. **43**, 53 (1905).
8. H. Kubli, Helv. chim. acta **29**, 1962 (1946).
9. N. Konopik, O. Leberl, Mh. Chem. **80**, 781 (1949).
10. Т. А. Туманова, К. П. Мищенко и Е. Е. Флис, Ж. неорганч химии **2**, 1990 (1957).
11. G. A. Perley, Analyt. Chem. **21**, 394 (1949).
12. М. М. Шульц, Тбилисская научно-техническая конференция по pH-метрии, Тезисы докладов, Тбилиси, 1959.
13. R. G. Bates, Electrometric pH determination, N. Y., 1954.
14. R. Bates, R. Bower, E. Smith, J. Res. Nat. Bur. Standards **56**, 305 (1956).
15. П. А. Крюков и В. Г. Сочеванов, Гидрохимические материалы **22**, 96 (1954).

И. А. ГУРВИЧ, Т. В. ИЛЮХИНА и В. Ф. КУЧЕРОВ

СТЕРЕОХИМИЯ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ТРАНС-1-ВИНИЛ-6-КЕТО-9-МЕТИЛ-Δ′-ОКТАЛИНА С ХИНОНОМ И СИНТЕЗ *dl*-3β, 17aβ-ЦИОКСИ-18-НОР-*D*-ГОМОАНДРОСТАНА

В ряде работ, посвященных синтезу стероидных соединений и родственных им веществ методом диеновой конденсации, отмечалось, что взаимодействие несимметричных винилцикленов с несимметричными диенофилами приводит к смеси геометрических изомеров [1—3], конфигурация которых в случае такой реакции *цис*-присоединения должна определяться характером экранирования диеновой системы в исходном винилциклене. Более подробно это было изучено на примере конденсации транс-1-винил-6-кето-9-метил-Δ′-окталина (I) с хиноном [4]. На основании рассмотрения молекулярных моделей было высказано предположение, что аддукт (II), образующийся в преобладающем количестве, имеет конфигурацию, отвечающую эндо-цис-присоедине-

нию хинона со стороны, противоположной ангулярной метильной группе диена. Исходя из этого, был осуществлен синтез диацетата *dl*-18-нор-D-гомо-$\Delta^{9\ (11)}$-андростен-3,17а-диола (V). Однако пространственное строение синтезированных продуктов, а следовательно, и стереохимия самого дианового синтеза остались в этом случае окончательно недоказанными.

Для того чтобы однозначно решить оба эти вопроса, необходимо было на основе полученных соединений осуществить синтез такого производного 18-нор-D-гомоандростана, строение и конфигурация которого является строго установленной. В качестве такого соединения мог быть *dl*-3β,17β-диокси,18-нор-D-гомоандростан (X), стереоспецифический метод получения которого был недавно опубликован Джонсоном [5]. Исходя из кетодиацетата (IV), его синтез был осуществлен по следующей схеме, основанной на использовании известных стереоспецифических превращений по $\Delta^{9\ (11)}$ двойной связи [6].

При реакции кетодиацетата (IV) с бромноватистой кислотой с выходом 73% образуется бромгидрин (VI), который в соответствии с методом его получения обладает аксиальным расположением атома брома при C_9. Окислением бромгидрина (VI) хромовым ангидридом в уксусной кислоте был получен с выходом свыше 90% бромдикетон (VII), восстановление которого цинковой пылью привело к дикетодиацетату (VIII). ИК-спектры показали полное совпадение частот колебания карбонильных групп в дикетодиацетате (VIII) и бромдикетоне (VII), что свидетельствует об аксиальном положении брома в последнем [7]. С целью выхода к необходимому диолу из дикетодиацетата (VIII) был получен дитиокеталь (IX), который при восстановлении скелетным никелем в растворе диоаксана дал с общим выходом 78% диацетат (X) (R=AC), омыленный в соответствующий диол (X) (R=H). Оба эти соединения не дали депрессии температур плавления с заведомыми образцами *dl*-3β-17аβ-диокси-18-нор-D-гомоандростана и его диацетата, любезно предоставленными профессором

Висконсинского университета (США) В. С. Джонсоном, которому мы пользуемся случаем выразить глубокую благодарность. В результате описанных превращений можно считать доказанными строение и конфигурацию всех описанных ранее [4] производных 18-нор-D-гомоандростана, полученных на основе реакции диенового синтеза из транс-1-винил-6-кето-9-метил-Δ'-окталина, конденсация которого с хиноном происходит по принципу эндо-цис-присоединения преимущественно со стороны, противоположной ангулярной метильной группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромгидрин (VI). К раствору 0,493 *г* кетодиацетата (IV) в 25 *мл* диоксана добавлено 2 капли 72%-ной хлорной кислоты, 2,5 *мл* воды и 0,413 *г* N-бромацетамида. Перемешивание велось 15 мин. в темноте при температуре 20°. После добавления избытка водного раствора Na_2SO_3 и 15 *мл* воды выделившийся кристаллический бромид отфильтрован, промыт водой и высушен в вакууме. Получено 0,45 *г* бромгидрина (VI) с т. пл. 200° (из ацетона). Найдено: C 57,10; 56,95; H 6,70; 6,74; Br 16,40; 16,70%. $C_{23}H_{33}O_6Br$. Вычислено: C 56,91; H 6,80; Br 16,46%.

Бромид дикетодиацетата (VII). Суспензия 0,280 *г* бромгидрина (VI) в 45 *мл* ледяной уксусной кислоты окислена раствором 0,06 *г* хромового ангидрида в уксусной кислоте. После обычной обработки выделено 0,26 *г* бромдикетона (VII) с т. пл. 191—192,5° (из ацетона), ν ($CHCl_3$) 1719 *см*$^{-1}$ (K 3140), 1734 (K 2500). Найдено: C 56,94; 56,80; H 6,67; 6,66; Br 16,10; 16,30%. $C_{23}H_{31}O_6Br$. Вычислено: C 57,13; H 6,46; Br 16,50%.

Дикетодиацетат (VIII). К раствору 0,140 *г* бромдикетона (VII) в 12 *мл* ледяной уксусной кислоты при нагревании на кипящей водяной бане и перемешивании прибавлено в течение 40 мин. 0,28 *г* цинковой пыли, после чего цинк отфильтрован, растворитель отогнан в вакууме и продукт реакции экстрагирован бензолом. Получено 0,09 *г* дикетодиацетата (VIII) с т. пл. 157,5—158° (из метанола), ν ($CHCl_3$) 1719 *см*$^{-1}$ (K 3840), 1734 (K 2740). Найдено: C 68,15; 68,53; H 7,88; 7,78%. $C_{23}H_{32}O_6$. Вычислено: C 68,29; H 7,97%.

Диацетат (X) (R=CH_3COO). К раствору 160 *мл* дикетодиацетата (VIII) в 0,5 *мл* сухого дитиогликоля прибавлено 0,2 *мл* эфирата трехфтористого бора. На другой день к реакционной смеси добавлен метанол, и выделившийся дитиокеталь с т. пл. 259—260° кипятился 8 час. с 2 *г* скелетного никеля в диоксане. Получено 115 *мг* диацетата (X) (R=CH_3COO) с т. пл. 166—167° (из метанола), ν (CCl_4) 1734 *см*$^{-1}$ (K 2750), 1248 (K 4360). Найдено: C 73,31; 73,13; H 9,63; 9,64%. $C_{23}H_{36}O_4$. Вычислено: C 73,36; H 9,64%. Смешанная проба с заведомым диацетатом (X) депрессии не дала.

Диол (X) (R=H). К раствору 70 *мг* диацетата (X) (R=CH_3COO) в 14 *мл* метанола добавлен раствор 80 *мг* KOH в 1 *мл* воды, и смесь кипятилась 2,5 часа, после чего раствор нейтрализован соляной кислотой, растворитель отогнан и к остатку добавлена вода. Отфильтровано 55 *мг* диола (X) (R=H), который после кристаллизации из водного метанола и ацетона плавится при 208—209°. Найдено: C 77,77; 77,79; H 10,91; 10,71%. $C_{19}H_{32}O_2$. Вычислено: C 78,03; H 11,03%. Смешанная проба с заведомым диолом (X) депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен стереоспецифический синтез *dl*-3β,17aβ-диокси-18-нор-D-гомоандростана (X) и его диацетата, чем доказана конфигурация и строение описанных ранее производных 18-нор-D-гомоандростана.

2. Доказано пространственное строение аддукта (II), конфигурация, которого отвечает эндо-цис-присоединению хинона к транс-1-винил-6-кето-9-метил-Δ'-окталину (I) со стороны, противоположной ангулярной метильной группе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. В. Торгов и сотрудники, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 901, 921, 929, 1075.
2. И. Н. Назаров, И. А. Гурвич и А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 1091.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 487.
4. И. Н. Назаров и И. А. Гурвич, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 293.
5. W. S. Johnson, B. Bannister, R. Pappo, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6331 (1956).
6. J. Fried, E. F. Sabo, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1130 (1957).
7. E. G. Cummins, J. E. Page, J. Chem. Soc. **1957**, 3847.

В. И. СЛОВЕЦКИЙ, В. А. ШЛЯПОЧНИКОВ, К. К. БАБИЕВСКИЙ и С. С. НОВИКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА НИТРОГРУПП В ПОЛИНИТРОАЛКАНАХ

В предыдущей работе нами было экспериментально показано, что коэффициент экстинкции ε максимума поглощения нитрогруппы (~ 280 mμ) в УФ-спектре поглощения линейно связан с числом нитрогрупп в молекуле нитросоединения для соединений, имеющих мононитро-гем-динитро- и тринитрометильную группу [1]. Нам представлялось интересным распространить эти наблюдения на более широкий круг полинитроалканов, в том числе на такие соединения, в которых нитрогруппы находятся у разных атомов углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрафиолетовые спектры поглощения были получены на спектрофотометре СФ-4 в растворах изооктана и хлористого метилена. Исследовались спектры свежеприготовленных растворов полинитроалканов в концентрациях 0,6—1,0 *г/л*. Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица

Ультрафиолетовые спектры поглощения полинитроалканов

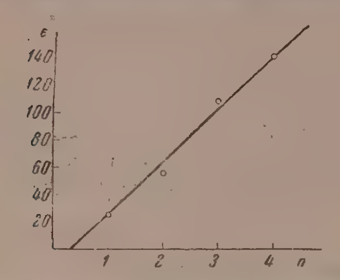
Формула	Наименование вещества	Т. пл. в °С	Колич. NO_2 группы	Положение	Растворитель	Максимум	
						λ в mμ	ε
$O_2N-CH_2-CH_2-NO_2$	1,2-Динитроэтан	39—40	2	1,2	Хлористый метилен	282ш	44
$O_2N-(CH_2)_4-NO_2$	1,4-Динитробутан	33—34	2	1,4	Изооктан	278ш	47
					Хлористый метилен	278ш	47
$O_2N-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NO_2$	1,3-Динитро-2,2-диметилпропан	89—90	2	1,3	Изооктан	280ш	68
$CH_3-C(NO_2)(CH_3)-C(NO_2)(CH_3)-CH_3$	2,3-Динитро-2,3-диметилбутан	213—214	2	2,3	Хлорист. метилен	283ш	65
$CH(NO_2)_3$	Тринитрометан	25	3	1,1,1	Изооктан	280ш	110
$CH_3-C(NO_2)_2-CH(NO_2)-CH_3$	2,2,3-Тринитробутан	47—48	3	2,2,3	Изооктан	282ш	108
$CH_3-C(NO_2)_2-CH(C_2H_5)-CH_2-NO_2$	1,3,3-Тринитро-2-этилбутан	Жидк.	3	1,3,3	Изооктан	280ш	110
					Хлористый метилен	280ш	106
$C(NO_2)_4$	Тетранитрометан	14,2	4	1,1,1,1	Хлористый метилен	280ш	135
$CH_3-C(NO_2)_2-C(NO_2)_2-CH_3$	2,2,3,3-Тетранитробутан	162,2—163	4	2,2,3,3	Хлористый метилен	280ш	135
					Изооктан	277ш	144
$(O_2N)_3C-CH_2-CH_2-NO_2$	1,1,1,3-Тетранитропропан	51,5—52	4	1,1,1,3	Изооктан	277—270пл	145
$(O_2N)_3C-CH_2-CH(NO_2)-CH_3$	1,1,1,3-Тетранитробутан	51—51,2	4	1,1,1,3	Изооктан	277ш	147
					Хлористый метилен	270ш	138
$(O_2N)_3C-CH_2-CH(NO_2)-C_2H_5$	1,1,1,3-Тетранитропентан	24,5—25	4	1,1,1,3	Изооктан	278ш	145
					Хлористый метилен	281ш	142
$(O_2N)_3C-CH_2-CH(NO_2)-CH(CH_3)_2$	1,1,1,3-Тетранитро-4 метилпентан	65—65,2	4	1,1,1,3	Изооктан	275ш	140
$(O_2N)_3C-CH_2-CH(NO_2)-C_3H_7$	1,1,1,3-Тетранитрогексан	37,7—38	4	1,1,1,3	Изооктан	274ш	140

Среднее значение ε для одной нитрогруппы равно 25 ± 2[1], для двух нитрогрупп 56 ± 12, для трех нитрогрупп 108 ± 2 и для четырех нитрогрупп 141 ± 6, т. е. для всех

исследованных соединений зависимость коэффициента экстинкции ε максимума поглощения нитрогрупп

$$\varepsilon = \frac{D}{c \cdot l},$$

(где D — оптическая плотность; c — концентрация в молях на литр; l — длина кюветы) от числа нитрогрупп носит линейный характер (фиг. 1), не зависит от строения



Фиг. 1. Зависимость коэффициента экстинкции (ε) λ∼280 mμ от числа нитрогрупп (n)

углеродного скелета полинитроалканов и настолько мало зависит от расположения нитрогрупп, что позволяет использовать указанную закономерность в аналитических целях для определения числа нитрогрупп в полинитроалканах.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы ультрафиолетовые спектры поглощения 14 полинитроалканов, содержащих 2, 3 и 4 нитрогруппы в различных положениях.

2. Показана возможность определения числа нитрогрупп по УФ-спектрам в полинитроалканах, содержащих нитрогруппы у разных углеродных атомов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 13.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. Н. ВИНОГРАДОВА и Л. Г. МАКАРОВА

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА ЧЕРЕЗ АРИЛДИАЗОНИЙБОРФТОРИДЫ

При помощи борфторидов арилдиазониев получены ароматические соединения ряда элементов (см. список литературы к статье [1]). В настоящей работе мы сообщаем о синтезе ароматических соединений селена с использованием борфторидов арилдиазониев.

Ароматические соединения селена — диарилселениды, диарилдиселениды, арилселенцианаты — получаются через диазосоединения взаимодействием арилдиазонийхлоридов и ацетатов с щелочными селенидами [2], диселенидами [2], полиселенидами [3] и селенцианатом калия [4]. При разложении борфторидов арилдиазониев цинковой пылью в присутствии четыреххлористого селена в ацетоне нами получены диарилселениды с арилами: фенилом, пара- и ортотолилом, парахлорфенилом, параметоксифенилом. В случае арилфенила получено также небольшое количество диарилдиселенида. Выходы при этом невысоки; лишь в случае арилфенила выход достигал 35—40%, а в остальных случаях выходы ниже. Диарилселениды выделялись перегонкой в вакууме и с паром и идентифицировались также переведением их в дибромиды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диарилселенидов разложением арилдиазонийборфторидов в присутствии цинковой пыли и четыреххлористого селена проводили по одной общей методике: к охлажденной до 0° суспензии четыреххлористого селена в абсолютном ацетоне постепенно и попеременно добавляли арилдиазонийборфторид и цинковую пыль. Сразу

же наблюдали повышение температуры. Прибавление реактивов регулировали так, чтобы температура не поднималась выше 20°. После разложения всего арилдиазонийборфторида (отрицательная реакция с β-нафтолом) из реакционной колбы на водяной бане отгоняли ацетон; остаток в колбе разбавляли водой и несколько раз экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали водой до нейтральной реакции и высушивали прокаленным хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме или с паром.

Дибромиды получали из эфирного или спиртового раствора диарилселенида добавлением брома.

Дифенилселенид и дифенилдиселенид. Из 13,35 *г* (0,06 *М*) $SeCl_4$ и 23,2 *г* (0,12 *М*) $C_6H_5N_2BF_4$ и 7,9 *г* (0,12 *М*) Zn-пыли после перегонки в вакууме получены следующие фракции (p=5 *мм*): I — до 110° — 0,76 *г*; II — 133—158° — 4,74 *г*; III — 178—210° — 3,73 *г*; фракция I — продукты конденсации ацетона; фракция II — дифенилселенид, который при повторной перегонке в вакууме кипит при 128—132° (4 *мм*). Литературные данные [5]: т. кип. 159° (10 *мм*). Выход 33% от теорет. Из раствора 0,5 *г* дифенилселенида в спирте получено 0,5 *г* дибромида (выход 66% от теорет.) с т. пл. 143—144° (кристаллизация из спирта). Литературные данные [6]: т. пл. 140°; [7]: т. пл. 144°. Из фракции III при повторной перегонке получено еще некоторое количество дифенилселенида с т. кип. 130—145° (3 *мм*), а из фракции с т. кип. 170—180° (3 *мм*) было выделено 0,06 *г* дифенилдиселенида с т. пл. 61° (кристаллизация из спирта). Литературные данные [8]: т. пл. 62,5°; [9]: т. пл. 63°. Получен тетрабромид с т. пл. 101—102° (из эфира) и двойная соль с сулемой с т. пл. 182—184° (из ацетона). Литературные данные [8]: температура плавления тетрабромида 111°; [9]: т. пл. $(C_6H_5)_2Se_2 \cdot 2HgCl_2$ 187—188°.

Дипаратолилселенид получен из 27 *г* (0,13 *М*) p-$CH_3C_6H_4N_2BF_4$, 14,55 *г* (0,065 *М*) $SeCl_4$ и 8,5 *г* (0,13 *М*) Zn-пыли; выход 1,75 *г* (10,3% от теорет.); т. пл. 68—69° (из спирта). Литературные данные [10]: т. пл. 69—69,5°. Дибромид, т. пл. 157—158° (из бензола). Литературные данные [10]; т. пл. 162°.

Диортотолилселенид получен из 36 *г* (0,174 *М*) o-$CH_3C_6H_4N_2BF_4$, 19,9 *г* (0,087 *М*) $SeCl_4$ и 11,3 *г* (0,171 *М*) Zn-пыли; выход 0,97 *г* (4,2% от теорет.); т. пл. 61—62° (из метанола). Литературные данные [10]: т. пл. 61—62°; дибромид, т. пл. 81° (с разложением). Литературные данные [10]: т. пл. 84° (с разложением).

Дипараметоксифенилселенид получен из 32,05 *г* (0,14 *М*) p-$CH_3OC_6H_4N_2BF_4$, 15,8 *г* (0,07 *М*) $SeCl_4$ и 9,5 *г* (0,14 *М*) Zn-пыли; выход 0,64 *г* (3% от теорет.); т. пл. 55—56° (из спирта). Литературные данные [11]: т. пл. 56—57°. Дибромид, т. пл. 120—122°. Литературные данные [11]: т. пл. 118—119°.

Дипарахлорфенилселенид получен из 25,5 *г* (0,112 *М*) p-$ClC_6H_4N_2BF_4$, 124 *г* (0,06 *М*) $SeCl_4$ и 7,3 *г* (0,11 *М*) Zn-пыли; выход 2,59 *г* (15,8% от теорет.); т. пл. 96—97° (из спирта). Литературные данные [12]: т. пл. 95—96°. Дибромид, т. пл. 136—138° (неперекристаллизованный), анализ неперекристаллизованного вещества: $C_{12}H_8Br_2Cl_2Se$. Найдено: Br 31,97; 32,22%. Вычислено: Br 34,59%.

ВЫВОДЫ

Разложением борфторидов арилдиазония порошком цинка в присутствии четыреххлористого селена в ацетоне получены диарилселениды с арилами: фенилом, пара- и ортотолилом, парахлорфенилом, параметоксифенилом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2241.
2. R. Lesser, R. Weiss, Ber. **47**, 2521 (1913).
3. A. Schoeller, Ber. **52**, 1528 (1918); H. M. Leicester, F. W. Bergstrom, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3589 (1929); Organic Synthesis **18**, 27 (1938); G. Bergson, Arkiv kemi **10**, 127 (1956).
4. L. Chierici, R. Passerini, J. Chem. Soc. **1954**, 3249; H. Rheinboldt, E. Gilsbrecht, Ber. **88**, 666 (1955); В. В. Козлов, Ж. общ. химии **26**, 1755 (1956).
5. F. Kraft, R. E. Lyons, Ber. **27**, 1762 (1894).
6. F. Kraft, W. Vorster, Ber. **26**, 2819 (1893).
7. Ch. Courtot, A. Motamedi, Comp. rend. **199**, 531 (1934).
8. W. Streker, A. Willing, Ber. **48**, 201 (1915).
9. W. E. Bradt, J. F. Green, J. Organ. Chem. **1**, 540 (1937).
10. F. Zeiser, Ber. **28**, 1673 (1895).
11. G. V. Boyd, M. Doughtly, J. Kenyon, J. Chem. Soc. **1949**, 2197.
12. R. E. Lyons, W. E. Bradt, Ber. **60**, 62 (1927).

К. А. АНДРИАНОВ и Н. В. ДЕЛАЗАРИ

О РЕАКЦИЯХ ТРИМЕТИЛСИЛОКСИТРИХЛОРТИТАНА СО СПИРТАМИ

Первые представители триметилсилоксиалкоксититанов были получены при этерификации бис-(триметилсилоксидихлор)титана бутиловым спиртом [1]. Реакция триалкилгидроксисиланов с четыреххлористым титаном привела к получению тетракис-(триметилсилокси)титанов [2] и тетракис-(трифенилсилокси)титанов [3] или к получению смешанных тетракис-(дифенилметилсилокси)титанов [4]. При изучении реакций триметилсилокситрихлортитана с бутиловым спиртом и с дифенилметилгидроксисиланом было найдено, что реакция замещения хлора у титана на бутоксильную или дифенилметилсилоксановые группы сопровождается побочными процессами. Как показали опыты, триметилсилокситрихлортитан и бутиловый спирт (в эквимолекулярных количествах с 20%-ным избытком бутанола и при нейтрализации хлористого водорода аммиаком) реагируют с образованием не триметилсилокситрибутоксититана, а тетрабутоксититана.

Образование тетрабутоксититана показывает, что наряду с замещением хлора на бутоксигруппу идет также реакция обмена триметилсилоксигруппы, связанной с титаном, на бутоксигруппу. Химический процесс может быть выражен следующими реакциями:

а) $$(CH_3)_3SiOTiCl_3 + 3C_4H_9OH \xrightarrow{NH_3} [(CH_3)_3SiOTi(OC_4H_9)_3] + 3NH_4Cl$$

б) $$[(CH_3)_3SiOTi(OC_4H_9)_3] + C_4H_9OH \longrightarrow$$

$$(CH_3)_3SiOH + Ti(OC_4H_9)_4$$

$$\downarrow$$

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$$

Обмен триметилсилоксигрупп у титана на бутоксигруппу при действии бутилового спирта на триметилсилокситрихлортитан протекает легко при температуре, не превышающей 70°.

Реакционная активность триметилсилоксигруппы в триметилсилокситрихлортитане оказалась очень большой не только при действии на нее бутиловым спиртом, но и при реакции триметилсилокситрихлортитана с дифенилметилгидроксисиланом. При нагревании бензольного раствора триметилсилокситрихлортитана с дифенилметилгидроксисиланом при температуре 40° и пропускании аммиака образуется тетракис-(дифенилметилсилокси)титан. Реакция образования тетракис-(дифенилметилсилокси)титана может быть представлена следующим образом:

а) $$(CH_3)_3SiOTiCl_3 + 3(C_6H_5)_2CH_3SiOH \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3SiOTi[OSi(C_6H_5)_2CH_3]_3 + 3NH_4Cl$$

б) $$(CH_3)_3SiOTi[OSi(C_6H_5)_2CH_3]_3 + (C_6H_5)_2CH_3SiOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(C_6H_5)_2CH_3SiO]_4Ti + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3.$$

Полученные соединения по первой реакции — тетрабутоксититан и по второй реакции — тетракис-(дифенилметилсилокси)титан были идентифицированы данными химического анализа. Кроме того, определение у этих соединений инфракрасных спектров показало: у тетрабутоксититана поглощения в интервале 916—920 $см^{-1}$ не наблюдается, это доказывает отсутствие Ti—O—Si группы, а у тетракис-(дифенилметилсилокси)-титана появляется интенсивная полоса 916—920 $см^{-1}$, которая определяется колебанием группы Ti — O — Si.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция триметилсилокситрихлортитана с бутиловым спиртом. В трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для барботажа аммиака, загружалось 19,3 *г* (0,2608 *М*) бутилового спирта, перегнанного в пределах 117—118°, в 60 *мл* сухого бензола. После этого колба помещалась в баню со льдом и после охлаждения до температуры 2—5° из капельной воронки медленно при непрерывном перемешивании добавлялся триметилсилокситрихлортитан [т. кип. 65—66° (4 *мм*)] в количестве 17,7 *г* (0,0725 *М*) в 100 *мл* сухого бензола. Выпадал белый осадок NH_4Cl. Аммиак пропускали еще 1,5 часа при температуре 10—12°, затем реакционная масса нагревалась при температуре 40—60° в течение 2 час. Осадок отфильтровали, бензол отогнали на водоструйном насосе. Остаток 17,8 *г* разогнали на масляном насосе. Выделен продукт с т. кип. 176—177° (8 *мм*); 10,57 *г* (40,2% от теорет.). Найдено: С 56,66; Н 10,50; Ti 14,18%. $(C_4H_9O)_4Ti$. Вычислено: С 56,30; Н 10,58; Ti 14,36%.

Реакция триметилсилокситрихлортитана с дифенилметилгидроксисиланом. В трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для барботажа аммиака загрузили 10,45 *г* (0,0488 *М*) дифенилметилгидроксисилана в 100 *мл* сухого бензола. При охлаждении в токе аммиака добавляли по каплям триметилсилокситрихлортитан 3,62 *г* (0,0148 *М*) в 70 *мл* сухого бензола. Вначале выпал осадок желтого цвета, который перешел в белый. После приливания хлорида аммиак пропускали еще 0,5 часа, нагревали при температуре 25—30° 2 часа и перемешивали при комнатной температуре 3 часа. Осадок отцентрифугировали, бензол отогнали, кубовый остаток разогнали. Выделен продукт с т. кип. 346—348° (3 *мм*); 3,38 *г* (25,4% от теорет.); n_D^{21} 1,5988; d_4^{20} 1, 1394; найдено *MR* 272,48; вычислено *MR* 274,80; Найдено: С 69,23; Н 6,07; Si 12,34; Ti 5,21%. $C_{52}H_{52}O_4Si_4Ti$. Вычислено: С 69,40; Н 5,78; Si 12,51; Ti 5,33%.

ВЫВОДЫ

1. При этерификации триметилсилокситрихлортитана бутиловым спиртом идет обменная реакция замещения триметилсилоксигруппы на бутоксигруппу.
2. Реакция триметилсилокситрихлортитана с дифенилметилгидроксисиланом приводит не к триметилсилокситри-(дифенилметилсилокси)титану, а к тетракис-(дифенилметилсилокси)титану.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов и В. Г. Дулова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 644.
2. W. D. English, Z. H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc. 77, 120 (1955).
3. V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4616, 4618 (1957).
4. К. А. Андрианов и Н. В. Делазари, Докл. АН СССР **122**, 392 (1958).

М. Г. ГОНИКБЕРГ и Б. С. ЭЛЬЯНОВ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПИРИДИНА С ЙОДИСТЫМ ЭТИЛОМ В Н. ПРОПИЛОВОМ И Н. БУТИЛОВОМ СПИРТАХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 2000 *кГ/см²*

Ранее были изложены результаты исследования реакции пиридина с йодистым этилом в ацетоне, этиловом спирте, нитробензоле и циклогексаноне [1—4]. На основании этих исследований был сделан вывод о том, что в этой реакции активированный комплекс сольватирован значительно слабее ионов йода и N-этилпиридиния. Настоящая работа ставила целью дальнейшее расширение круга исследованных растворителей для проверки общности этого вывода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ приготовления и константы пиридина и йодистого этила приведены в [2]. н.Пропиловый спирт марки «очищенный для лабораторных работ» абсолютировался окисью кальция, затем кальцием, отгонялся и перегонялся на ректификационной колонке. Отбиралась фракция с т. кип. 97,1—97,2° (760 *мм*); d_4^{20} 0,8035; n_D^{20} 1,3856. н.Бутиловый спирт абсолютировался магнием, отгонялся и перегонялся на ректификационной колонке; т. кип. 117,7—117,8°; n_D^{20} 1,3992.

Кинетические измерения проводились по описанной ранее методике [1] при температуре 50±0,1° и давлениях 1,500, 1000 и 2000 *кГ/см²*. Начальные концентрации пиридина и йодистого этила составляли ~0,5 *М*. При изучении кинетики реакции в н.пропиловом спирте мы определяли концентрацию пиридина в ходе реакции [2]. Кроме того, было проведено по два кинетических опыта при давлениях 1 и 500 *кГ/см²* с использованием методики анализа, описанной в [4] (титрование йодидов). Оба метода анализа дали сходящиеся результаты (см. ниже), но вторая методика оказалась более точной и поэтому она была принята при изучении реакции в н. бутиловом спирте.

Электропроводность растворов йодистого N-этилпиридиния измерялась при температуре 50±0 05° на кондуктометре ММЗЧ-55 при четырех концентрациях соли — от $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ до 0,25 *М* в н. пропиловом спирте и от $1 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 *М* — в н. бутиловом спирте.

Пикнометрические определения объемного эффекта при реакции (ΔV) производились по следующей методике: 1 *М* (при 20°) растворы пиридина и йодистого этила в мерных колбах объемом 100 *мл* охлаждались в ледяной воде, сливались вместе, часть полученного раствора вливалась в пикнометр емкостью 60 *мл*, а остальной раствор помещался в термостатированный при 50° сосуд с обратным холодильником. После выдержки в термостате при 50±0,02° пикнометр быстро охлаждался до комнатной температуры, производилось его взвешивание и затем определение концентрации йодистого

N-этилпиридиния. По мере протекания реакции сосуд с раствором вынимался из термостата, охлаждался в ледяной воде и далее определялся его удельный вес и концентрация йодистого N-этилпиридиния. Расчет ΔV производился так же, как в работе [3].

Обработка результатов кинетических измерений реакции в н.пропиловом спирте производилась нами так же, как описано в работе [2]. При построении графиков в координатах $\ll \frac{1}{b-x} + B, \tau'' \gg$ * по результатам измерений в н. бутиловом спирте вместо прямых, соответствующих бимолекулярной реакции, получились кривые, выпуклые к оси абсцисс. По-видимому, этот факт обусловлен наличием автокаталитической реакции [5], протекающей наряду с основной. Оказалось, что в опытах, проведенных при атмосферном давлении и при 500 $кГ/см^2$, x является линейной функцией времени, а при более высоких давлениях эта функция лишь немного отличается от линейной (конечно, линейная зависимость x от τ может иметь место лишь в ограниченном интервале степеней превращения). Это обстоятельство позволило нам графически определить величину $dx/d\tau$ при $\tau=0$ и вычислить константу скорости исследуемой некаталитической реакции по уравнению

$$k = \left(\frac{dx}{d\tau}\right)_{\tau=0} \cdot \frac{1}{ab}.$$

В табл. 1 приведены величины констант скорости реакции в этиловом [2], н. пропиловом и н.бутиловом спиртах, а также значения $\Delta v^{\neq}$ — изменения объема при образовании одного моля активированного комплекса из исходных веществ, вычисленные по уравнению Эванса и Поляни [6]:

Таблица 1

Результаты кинетических измерений в спиртах

P в $кГ/см^2$	Этиловый спирт: $k\cdot10^4$ в $л\cdot моль^{-1}\times мин^{-1}$	Этиловый спирт: $\Delta v^{\neq}$ в $см^3\cdot моль^{-1}$	н. Пропиловый спирт: $k\cdot10^4$ в $л\cdot моль^{-1}\times мин^{-1}$	н. Пропиловый спирт: $\Delta v^{\neq}$ в $см^3\cdot моль^{-1}$	н. Бутиловый спирт: $k\cdot10^4$ в $л\cdot моль^{-1}\times мин^{-1}$	н. Бутиловый спирт: $\Delta v^{\neq}$ в $см^3\cdot моль^{-1}$
1	8,80	—27,8	6,92*	—24,1	5,36	—24,9
500	13,2	—22,6	9,95*	—21,4	7,88	—21,3
1000	18,7	—19,1	14,3	—19,6	11,0	—18,0
2000	32,8	—14,9	26,0	—16,4	18,6	—14,0

* При проведении опытов с анализом йодидов были получены константы скорости, равные $7{,}00\cdot10^{-4}$ при 1 $кГ/см^2$ и $10{,}1\cdot10^{-4}$ при 500 $кГ/см^2$.

Для вычисления констант скорости использовались имеющиеся в литературе данные о сжимаемости н. пропилового [7] и н. бутилового [8] спиртов.

Расчет n — величины верхнего предела для числа молекул растворителя, сольватирующих активированный комплекс [3], дал значение 0,8 в н. пропиловом спирте и 1,1 в н. бутиловом спирте. В табл. 2 приведены величины ΔV — изменения объема при реакции, λ — эквивалентной электропроводности и α — степени диссоциации йодистого N-этилпиридиния в н.пропиловом и н.бутиловом спиртах по данным настоящей работы, а также в этиловом спирте по результатам работы [3].

Таблица 2

Результаты измерений ΔV и λ в спиртах

	Этиловый спирт		н. Пропиловый спирт		н. Бутиловый спирт	
x в $моль.л^{-1}$	0,15	0,18	0,055	0,12	0,058	0,091
ΔV в $см^3\cdot моль^{-1}$	40	39	37	36	33	33
λ	26,6	25,2	11,7	10,8	5,8	5,7
α	0,19	0,18	0,16	0,14	0,095	0,093

Как видно из приведенных в табл. 1 и 2 данных, константы скорости, степени диссоциации и изменения объема при реакции уменьшаются по мере увеличения молекулярного веса спирта, применяемого в качестве растворителя.

* b — начальная концентрация йодистого этила; x — концентрация йодистого N-этилпиридиния в момент времени τ; $B = \frac{b-a}{2}\left[\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right]$, где a — начальная концентрация пиридина.

Ранее [3] было показано, что интересующий нас вопрос о сравнении сольватации активированного комплекса и ионов продукта реакции может быть решен путем сопоставления объемного эффекта сольватации активированного комплекса $(\Delta_2 v^{\neq})$ и объемного эффекта сольватации продукта реакции (ΔV_s). Эти величины находятся из соотношений $\Delta_2 v^{\neq} = \Delta v^{\neq} - \Delta_1 v^{\neq}$ и $\Delta V_s = \Delta V - \Delta V_0$, где $\Delta_1 v^{\neq}$ и ΔV_0 — величины изменения объема в отсутствие сольватации соответственно для активированного комплекса и для продукта реакции. Согласно [4], $\Delta_1 v^{\neq} = 20$ *см*³/*M*, а величина $\Delta V_0 = -22{,}5$ *см*³/*M*. Тогда величины $\Delta_2 v^{\neq}$ будут иметь значения: 4,1 *см*³/*M* в н.пропиловом спирте и —4,9 *см*³/*M* в н.бутиловом спирте. Соответствующие значения ΔV_s равны —14 *см*³/*M* и —10,5 *см*³/*M*. Из полученных результатов видно, что в каждом растворителе величина $\Delta_2 v^{\neq}$ по абсолютному значению существенно меньше величины ΔV_s. В то же время объемный эффект сольватации ионов йода и N-этилпиридиния должен быть по абсолютному значению больше величины ΔV_s, включающей в себя объемный эффект сольватации как ионов, так и недиссоциированных молекул. Так как степень диссоциации йодистого N-этилпиридиния в обоих изученных спиртах невелика, то из всего изложенного видно, что сделанный ранее вывод о том, что активированный комплекс сольватирован гораздо слабее ионов продукта реакции, подтверждается также и при проведении реакции в н.пропиловом и н.бутиловом спиртах.

ВЫВОДЫ

1. Константы скорости реакции пиридина с йодистым этилом уменьшаются в ряду растворителей: этиловый спирт, н.пропиловый спирт, н.бутиловый спирт при каждом изученном давлении. В той же последовательности уменьшаются степени диссоциации йодистого N-этилпиридиния и изменения объема системы при реакции в этих растворителях.

2. Рассмотрение результатов исследования реакции пиридина с йодистым этилом в изученных растворителях подтверждает сделанный ранее вывод о том, что активированный комплекс сольватирован гораздо слабее ионов продукта реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Gonikberg, V. M. Zhulin, Austr. J. Chem. **11**, 285 (1958).
2. М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 413.
3. М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 629.
4. М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов, Докл. АН СССР **130**, 545 (1960).
5. И. В. Потапов и В. А. Гольцшмидт, Ж. физ. химии **15**, 1094 (1941).
6. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935).
7. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci. **49**, 3 (1913).
8. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci. **66**, 217 (1931).

ПОПРАВКА

К статье М. Г. Гоникберга и Б. С. Эльянова «К вопросу об участии растворителя в активированном комплексе в реакциях Меншуткина» (№ 3 — 1960 г.)

На стр. 417 таблицу № 5 следует читать:

Зависимость константы скорости от давления ($t=50°$)

P в *кГ/см*²	$k_1 \cdot 10^4$ в *л*·*M*⁻¹·мин⁻¹
1	8,80
500	13,2
1000	18,7
2000	32,8

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ И РАДИАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА РТУТИ НА ЙОД В РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЛЯХ

Глубокоуважаемый редактор!

В ходе исследования механизма электрофильного замещения у насыщенного атома углерода мы изучили реакцию ртутноорганических солей — этилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты (I) и бензилмеркурбромида (II) с йодом. Электрофильное замещение атома ртути осуществлялось действием йода в растворе йодистого кадмия. Реакция проводилась в водном диоксане $R - HgBr + J_2 \xrightarrow{CdJ_2} R - J + HgBrJ$.

В случае (I) реакция идет мгновенно, в случае (II) — значительно медленнее. Двумя методами — спектрофотометрически и титрометрически мы сняли кинетику реакции (II) с йодом, установив суммарный второй порядок (первый по каждому из компонентов). В отсутствие CdJ_2 реакция проходит мгновенно, фотохимически, по радикальному механизму. Реакция (I) с йодом, в отсутствие CdJ_2 (радикальная реакция) имеет первый порядок по йоду и нулевой порядок по ртутноорганической соли. Кинетика снята спектрофотометрически.

Таким образом, мы констатируем резкое влияние структурного фактора на скорость электрофильной и радикальной реакции замещения атома ртути у насыщенного углерода на атом йода.

О. А. Реутов и И. П. Белецкая

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23.V.1960

ВНЕДРЕНИЕ ДИХЛОРКАРБЕНА ПО СВЯЗИ МЕТАЛЛ — ГАЛОИД

Глубокоуважаемый редактор!

Мы нашли, что дихлоркарбен, возникающий при действии трет. бутилата калия на хлороформ в среде бензола, способен внедряться по связи ртуть — хлор с образованием трихлорметильных ртутноорганических соединений.

Сулема реагирует с дихлоркарбеном, образуя трихлорметилмеркурхлорид (т. пл. 180°); литературные данные [1]: т. пл. 173°. Найдено: Hg 56,83%. Вычислено: Hg 56,60%.

$$Cl{-}Hg{-}Cl + :CCl_2 \longrightarrow CCl_3{-}Hg{-}Cl$$

Фенилмеркурхлорид образует трихлорметилфенилртуть (т. пл. 113,5—114°); литературные данные [2]: т. пл. 114—116°.

$$C_6H_5{-}Hg{-}Cl + :CCl_2 \longrightarrow C_6H_5{-}Hg{-}CCl_3$$

Транс-β-хлорвинилмеркурхлорид образует трихлорметил-транс-β-хлорвинилртуть (т. пл. 80—81°); Найдено: Hg 53,06%. Вычислено: Hg 52,72%.

$$ClCH{=}CH{-}Hg{-}Cl + :CCl_2 \longrightarrow ClCH{=}CH{-}Hg{-}CCl_3$$

Последнее соединение, при действии на него хлора или брома, превращается в трихлорметилмеркурхлорид и трихлорметилмеркурбромид соответственно:

$$ClCH{=}CH{-}Hg{-}CCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_3{-}Hg{-}Cl + ClCH{=}CHCl$$

$$ClCH{=}CH{-}Hg{-}CCl_3 \xrightarrow{Br_2} CCl_3{-}Hg{-}Br + ClCH{=}CHBr$$

В настоящее время мы изучаем возможности синтеза трихлорметильных металлоорганических соединений других металлов при помощи дихлоркарбена.

О. А. Реутов и А. Н. Ловцова

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958. 44.
2. Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1225.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ФОРМИЛЦИКЛОАЛКАНОНОВ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Глубокоуважаемый редактор!

Нами установлено, что при действии перекиси водорода на холоду 2-формилциклопентанон и 2-формилциклогексанон подвергаются окислительному расщеплению и дают соответственно адипиновую и пимелиновую кислоты.

$$\text{2-формилциклопентанон (}C_5\text{-кольцо, }C{=}O\text{, }{-}CHO\text{)} \xrightarrow{H_2O_2} HOOC(CH_2)_4COOH$$

$$\text{2-формилциклогексанон (}C_6\text{-кольцо, }C{=}O\text{, }{-}CHO\text{)} \xrightarrow{H_2O_2} HOOC(CH_2)_5COOH$$

Эта необычная реакция 2-формилциклоалканонов может быть использована для получения разнообразных дикарбоновых кислот, исходя из циклических кетонов.

Л. П. Виноградова и С. И. Завьялов

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.VI.1960

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 9

ХРОНИКА

ГОДИЧНОЕ ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР 23 ФЕВРАЛЯ 1960 г.

В текущем году истек срок полномочия Бюро Отделения химических наук, избранного в 1957 г. В связи с этим, на очередном Годичном общем собрании Отделения, состоявшемся 23 февраля с. г. в конференц-зале Института органической химии им. Н. Д. Зелинского, наряду с годовым отчетом об основных научных достижениях учреждений Отделения, обсуждался отчет о деятельности Бюро Отделения за истекшие три года, а также были проведены перевыборы членов Бюро Отделения.

Ввиду болезни академика-секретаря Отделения акад. Н. Н. Семенова отчетный доклад был сделан первым заместителем академика-секретаря акад. А. П. Виноградовым. Особое внимание в докладе было уделено анализу выполнения решений предшествующего Общего собрания Академии наук СССР, принятых по докладу вице-президента АН СССР акад. А. В. Топчиева «XXI съезд Коммунистической партии Советского Союза и задачи советской науки». Эти решения обязывают сосредоточить внимание, силы и средства на первоочередном проведении исследований по основным научным направлениям. В области химии это прежде всего химия высокомолекулярных соединений, химия природных и биологически активных веществ, химия редких элементов, вопросы применения изотопов и излучений в химии и химической технологии, химия полупроводниковых материалов и химических источников тока, теория химического строения и реакционной способности.

Анализируя состояние теоретических и практических исследований в области химии полимеров, докладчик отметил то положительное влияние, которое оказало решение майского Пленума ЦК КПСС на развитие исследований в этой области. Вместе с тем он подчеркнул, что без решительного подъема всей химической науки в целом, нельзя добиться дальнейших значительных успехов в этой области. За отчетный период количество научных работников, занимающихся химией, физикой и физической химией полимеров, выросло в институтах Отделения примерно в 3 раза. Значительно расширен фронт работ не только в институтах Отделения, но и в ряде институтов Филиалов, Республиканских академий, а также в отраслевых институтах, с которыми установлены более тесные связи. По ряду направлений получены определенные достижения: так в институте элементоорганических соединений разработан новый метод синтеза линейных полимеров (реакция полирекомбинации), синтезирован новый тип полимеров (полиарилаты) Разработан метод модификации свойств полимеров путем активирования поверхности и прививки к ней винильных мономеров. В результате широкого развития исследований по синтезу и изучению структуры полимеров с неорганическими главными цепями, созданы и внедряются в промышленность полимеры, обладающие рядом ценных свойств. Разработаны новые пути синтеза ряда мономеров.

В Институте высокомолекулярных соединений достигнуты успехи в области создания прозрачных и теплостойких высокомолекулярных материалов, созданы новые марки органических стекол, разработаны методы синтеза полимерных веществ с высокой теплостойкостью. На основе изучения механизма ионной радикальной и каталитической полимеризации и сополимеризации диенов и олефинов получены новые, в том числе регулярно построенные и стереоспецифические полимеры. Синтезированы новые ионообменные смолы с высокой селективностью. Результаты работ по сорбции антибиотиков явились основой для создания промышленных процессов выделения антибиотиков. Получены новые данные по структуре целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон, синтезированы новые эфиры целлюлозы. В институтах Нефтехимического синтеза и Химической физики особенное развитие получили исследования, направленные на решение конкретных научно-технических проблем по производству и переработке важных синтетических материалов (полипропилен, полиформальдегид, полиолефины). Значительный интерес представляют исследования по синтезу и изучению ряда высокомолекулярных соединений, обладающих интересными электрофизическими свойствами. Эти работы велись также в институтах: Элементоорганических соединений и Электрохимии. Начаты работы и достигнуты первые успехи по исследованию полимерных покрытий в институте Физической химии, по неорганическим полимерам в институтах Общей и неорганической химии и Химии силикатов.

В докладе были отмечены также наиболее существенные достижения, полученные в учреждениях, не входящих в состав Химического отделения (в институте Химии

полимеров АН Узбекской ССР, в институте Химии Грузинской ССР и др.). Вместе с тем отмечено, что координация исследований по этой важной проблеме была организована неудовлетворительно. Ученый совет по проблеме фактически не работал.

В области химии природных и биологически активных соединений наиболее существенным фактом является создание института, который к сожалению все еще находится в стадии организации. Исключительная важность проблемы диктует необходимость принятия решительных мер для скорейшего окончания реконструкции здания и завершения организационного периода. Вместе с тем докладчик подчеркнул, что создание института Химии природных соединений не должно означать сокращения работ по этой проблеме в других институтах. Он также отметил интересные результаты, полученные по этой проблеме в институтах: Органической химии, Элементоорганических соединений, в Институте химической физики, в Казанском филиале АН СССР. Положительным фактом является развертывание работы ученого совета по проблеме, а также установление тесных связей по этой проблеме с ведущими учеными Чехословацкой Народной Республики.

Докладчик сказал, что получение и исследование свойств ультрачистых веществ является одной из главных проблем современной химии. По проблеме химия полупроводниковых материалов и электрохимические источники тока значительно улучшена координация исследований, проводимых в институтах Отделения. В Институте общей и неорганической химии в созданной недавно Лаборатории физико-химического анализа полупроводниковых веществ синтезированы новые соединения, обладающие высокой фоточувствительностью в инфракрасной области спектра. В Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского разработаны новые принципы анализа чистых веществ с весьма высокой чувствительностью. Вместе с тем докладчик отметил, что до сих пор институтами Отделения не решена задача получения некоторых сверхчистых веществ, например кварца. В Институте электрохимии на основе глубоких теоретических исследований успешно продолжались работы по созданию топливного элемента. По проблеме химии редких элементов одной из важнейших задач является изучение физико-химических свойств различных соединений редких элементов с целью нахождения новых областей применения. Следует также продолжать успешно развивающиеся исследования, направленные на создание новых экономичных методов получения редких элементов и их соединений, а также разработку новых методов анализа. В этих областях существенные результаты получены в Институте общей и неорганической химии, Институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского, а также в Уральском и Кольском филиалах АН СССР.

Анализируя задачи, возникшие перед наукой в связи с широким использованием атомной энергии, изотопов и излучений в мирных целях, докладчик указал перспективные направления исследований, а также сообщил о важнейших достижениях в этой области, полученных в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина, в институтах: Геохимии и аналитической химии им. Вернадского, Физической химии, Химической физики, Нефтехимического синтеза. По проблеме «Теория химического строения и реакционной способности» исследования ведутся во всех институтах Отделения. За последние годы существенно усилилось применение физических методов исследования. Широкое применение получили все виды оптической спектроскопии, метод электронного парамагнитного резонанса, начаты исследования с использованием квадрупольного резонанса. По-прежнему широко используется рентгеноструктурный анализ, масс-спектроскопия и масс-спектрометрия. В области изотопных методов наибольшее распространение получили работы с изотопами водорода и азота. До настоящего времени не налажено использование ядерного магнитного резонанса, слабо применяются релаксационные методы исследования быстрых химических реакций. Большую положительную роль в организации и координации исследований по проблеме «Теория химического строения и реакционной способности» сыграл ученый совет, возглавляемый акад. В. Н. Кондратьевым и М. И. Кабачником. Исследования поверхностных явлений, проводимых широким фронтом в Институте физической химии, позволили получить ряд существенных результатов, важных в практическом и теоретическом отношениях. Успешно продолжают развиваться работы по геохимии и гидрохимии в институтах: Геохимии и аналитической химии им. Вернадского, в Радиевом и в Гидрохимическом.

Большое внимание в докладе было уделено вопросам организации внедрения. В последние годы число работ, передаваемых в промышленность для опытно-промышленной проверки и внедрения, значительно возросло. Эта область деятельности институтов требует особенного внимания. Чем энергичнее будет участие научных сотрудников и руководства институтов в организации и проведении опытно-промышленных работ, тем быстрее и успешнее будет осуществляться использование достижений науки в народном хозяйстве.

Указав на исключительную важность координации научных исследований, докладчик отметил, что проведенная Бюро Отделения в этом направлении работа не может считаться достаточной. Новому составу Бюро следует уделить особое внимание вопросам планирования и координации научных исследований. За отчетный период заметно улучшилось положение с изданием научных трудов. Увеличилось количество издаваемых монографий. Однако по-прежнему неудовлетворительно обстоит дело с публикацией научных статей в химических журналах. Несмотря на создание ряда новых журналов («Высокомолекулярные соединения», «Радиохимия») и значительное увели-

чение листажа существующих в ряде журналов срок «ожидания» составляет 1—1,5 года. В наше время это совершенно недопустимо. Докладчик сообщил интересные сведения о материальном снабжении институтов Отделения, о ходе строительства химических институтов, о подготовке кадров и возрастном составе работников химических институтов, о расширении международных связей. Отметил большую работу, проделанную институтами и Бюро Отделения по подготовке 7 и 15-летнего плана развития науки.

В обсуждении доклада приняли участие акад. В. И. Спицын, А. Н. Фрумкин, член-кор. И. П. Алимарин, Б. В. Дерягин, Н. М. Жаворонков, Ю. Г. Мамедалиев, О. А. Реутов; доктора наук Р. Д. Оболенцев, А. А. Трапезников, В. И. Михеева. Выступающие указали на недостатки в работе институтов и Бюро Отделения. Особенно было отмечено неудовлетворительное положение с внедрением достижений институтов в промышленность с созданием и изготовлением новых приборов. Высказаны пожелания о создании новых журналов и в первую очередь журнала «Электрохимия».

На вечернем заседании состоялись выборы академика-секретаря Отделения и нового состава Бюро Отделения. Академиком-секретарем единодушно вновь избран акад. Н. Н. Семенов. Заместителями академика-секретаря — акад. А. П. Виноградов, М. М. Шемякин. В состав Бюро избраны академики: Б. А. Арбузов, М. М. Дубинин, В. Н. Кондратьев, В. А. Каргин, М. И. Кабачник, И. В. Тананаев, А. Н. Теренин, А. Н. Фрумкин; члены-кор. АН СССР И. П. Алимарин и Н. М. Жаворонков. В соответствии с Уставом Академии наук решением Общего собрания были представлены права членов химического Отделения избранным по Сибирскому Отделению членам-корреспондентам, работающим в области химии: Г. Б. Бокию, Г. К. Борескову, В. В. Воеводскому, Н. Н. Ворожцову, А. А. Ковальскому, А. В. Николаеву. В связи с истечением полномочий были вновь переизбраны директора химических институтов: акад. А. П. Виноградов, Н. Н. Семенов, В. И. Спицын, И. И. Черняев, члены-кор. АН СССР О. А. Алекин, В. М. Вдовенко. Кроме того был избран директором недавно организованного Института химии природных соединений акад. М. М. Шемякин.

ТОРЖЕСТВЕННОЕ ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР 20—21 АПРЕЛЯ 1960 г.

20—21 апреля 1960 г. состоялось торжественное Общее собрание Отделения химических наук, посвященное девяностолетию со дня рождения Владимира Ильича Ленина.

Открывая собрание, академик-секретарь Отделения акад. Н. Н. Семенов во вступительном слове отметил, что В. И. Ленин вошел во всемирную историю как величайший мыслитель и преобразователь человеческого общества. Богатство ленинских идей по основным философским вопросам естествознания трудно переоценить. Классический труд В. И. Ленина «Материализм и эмпириокритицизм» с честью выдержал испытание временем. Труд Ленина, сказал Н. Н. Семенов, повлиял на судьбы науки, как раз в тот период, когда физика стала проникать в микромир атомов, молекул, электронов и происходила перестройка ряда основных понятий в этой области. Ленин показал, что революция в физике является блестящим подтверждением диалектико-материалистического учения, а новые успехи физики обогащают диалектический материализм, получивший мощное развитие в трудах В. И. Ленина и явившийся методологической основой современного развития науки.

Н. Н. Семенов отметил роль В. И. Ленина в организации советской науки в период 1918—1924 г., когда были заложены прочные основы для бурного развития науки в СССР в наши дни. В тяжелые годы хозяйственной разрухи в период гражданской войны в Петрограде и Москве были созданы первые советские научно-исследовательские институты по основным разделам науки. Ленин отчетливо понимал, что надо быстрей и широким фронтом развивать естественные науки, которые должны были стать теоретической основой будущей техники и промышленности великой страны социализма. Ленин всегда требовал тесной увязки между теорией и практикой и, расширяя Академию наук, он ставил перед ней крупные народнохозяйственные задачи. Советским ученым были предоставлены все возможности для проявления научной и организационной инициативы, перед ними развернулись широкие горизонты для применения достижений науки на благо страны и ее народа. В заключение Н. Н. Семенов призвал советских ученых быть достойными продолжателями дела Ленина.

Научные доклады на сессии, посвященные разрабатываемым в институтах проблемам, были прочитаны ведущими учеными-химиками Академии наук СССР. Акад. М. М. Дубинин доложил на тему: «Теория физической адсорбции газов и паров и адсорбционные свойства адсорбентов различной природы и пористой структуры». Доклад полностью напечатан в журнале «Известия АН СССР, Отделение химических наук» № 7 за 1960 г. Акад. В. И. Спицын сделал обзорный доклад на тему: «Новые данные о влиянии радиоактивного излучения твердых тел и внешней радиации на некоторые гетерогенные химические процессы». Доклад полностью напечатан в № 8 того же журнала.

Член-кор. АН СССР В. Г. Левич и Р. Р. Догонадзе доложили на тему: «Адиабатическая теория электронных переходов в материальной среде». Докладчики

отметили, что с точки зрения общих представлений о кинетике окислительно-восстановительных реакций большой интерес представляет изучение реакций электронного обмена между ионами в растворах, изученные рядом авторов в последние годы.

В виде примера была приведена реакция $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$. Электростатическое отталкивание между одноименно заряженными ионами не допускает сближения ионов до непосредственного контакта. Поэтому обмен электроном происходит между ионами, разделенными сравнительно толстой (5—8 Å) прослойкой растворителя.

Докладчик показал, что решающую роль в процессе электронного перехода играет среда (растворитель). Вследствие инерционного характера движения тяжелых атомов растворителя, не успевающих следовать за движением электрона, процесс перехода электрона от одного иона к другому происходит при фиксированном состоянии поляризации растворителя вблизи обоих ионов.

Механизм электронного перехода выглядит несколько различно при высоких и низких температурах (по сравнению с энергией характерных колебаний растворителя). Докладчиком вычислены вероятности указанных переходов, имеющие аррениусовский вид, с разными значениями энергии активации при высоких и низких температурах. Рассчитанные абсолютные скорости по порядку величины согласуются с опытными данными.

Акад. А. П. Виноградов доложил на тему о датировании по C^{14}. Радиоактивный изотоп C^{14}, сказал докладчик, образуется в атмосфере под действием нейтронов космического излучения $n_1^1 + N_7^{14} P_1^1$. При распаде C^{14} образуются бета-лучи. В настоящее время на поверхности Земли имеется 80 *т* C^{14}. Взрывы атомных и особенно водородных бомб вызывают образование C^{14}. Современный углерод дает ~ 15 распадов в минуту на грамм углерода. Полупериод жизни C^{14} 5568 ± 30 л. C^{14} после образования мигрирует в атмосфере, гидросфере и биосфере вместе с обычным углеродом. Таким образом по содержанию в органических веществах — древесине, угле, торфе и т. п. объектах археологического, палеонтологического, океанографического характера можно определить абсолютный возраст их образования.

В лаборатории докладчика были опробованы различные методы счета распада C^{14}. В результате были созданы две установки для определения возраста по C^{14} при помощи газового пропорционального счетчика. Разработаны методы сожжения вещества в CO_2 и его совершенной очистки, а также методы получения чистых газов: этана, ацетилена. Были созданы специальные пропорциональные счетчики. Установки могли работать автоматически в течение суток и более.

Можно было измерять возраст геологических и археологических объектов от 0 лет до 45 000 лет и даже древнее. Ошибка счета составляла 0,8%. В результате был определен возраст для нескольких десятков археологических и геологических образцов. В ряде случаев полученные данные могли быть сопоставлены с хорошо датированными предметами археологических раскопок (например монет) и дали хорошее совпадение. Таким образом, впервые в СССР за последние 2—3 года удалось накопить значительный ряд данных о времени последнего оледенения, о времени некоторых исторических событий и т. п., путем определения C^{14} в найденных остатках древесины, торфа, угля, волос мамонта и т. д.

Член-кор. В. В. Воеводский сделал доклад о применении метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования инициирования полимеризации. Были изложены результаты выполненных в ряде лабораторий работ, посвященных прямому изучению элементарных актов инициирования полимеризационных процессов и идентификации частиц, принимающих участие в этих актах.

В исследованиях превращения радикала затравки в радикал растущей полимерной цепи на примере инициирования полимеризации метилметакрилата перекисным радикалом тефлона, была изучена кинетика образования и распада последнего.

Была изучена возможность образования свободных атомов водорода при инициировании полимеризации в результате процессов фотопереноса электронов в водной среде. Показано, что при облучении ультрафиолетовым светом замороженных при 77° К раствора М в водных кислотах (где М — Fe^{2+}, J^- и т. д.) по реакции $[M + H_2O + h\nu \xrightarrow[H_2SO_4]{} M^+ + H^{\cdot} + OH^-]$ действительно образуются химически несвязанные атомы водорода, которые исчезают лишь при повышении температуры до 120°К. В опытах с тяжелой водой показано образование атомов D. Таким образом была подтверждена гипотеза о том, что инициирование полимеризации в таких системах обусловлено атомами водорода.

Весьма важное практическое значение для инициирования полимеризации приобрело применение комплексов на основе триалкилалюминия, предложенных Циглером, строение которых подверглось в последние годы весьма интенсивному изучению. Исследование этих систем методом ЭПР показало, что эти комплексы обладают отчетливым парамагнетизмом, изменяющимся в ходе полимеризации, и что, следовательно, процесс полимеризации имеет в какой-то степени радикальный характер. Из вида спектра ЭПР комплексов сделаны выводы об их строении и об участии в образовании их диалкилалюминийгидрида. Исследование спектров ЭПР различных окислов хрома показало, что имеется возможность проследить за изменением валентного состояния хрома в ходе приготовления катализатора и в ходе реакции полимеризации.

Рассмотренные докладчиком примеры разнообразных способов инициирования полимеризации показывают, что во всех этих случаях имеют дело либо с обычными сво-

бодными радикалами, либо с ионами — радикалами, либо, наконец, с парамагнитными соединениями типа комплексов и поверхностных окислов. В. В. Воеводский отмечает, что в тех случаях, когда инициирует не обычный радикал, а анион — радикал, комплексы на основе Al и Ti или хромовый гетерогенный катализатор, то активная частица характеризуется не только парамагнетизмом, но и возможностью делокализации неспаренного электрона по довольно большому числу связей. Представляется возможным, что именно с этим обстоятельством и связана повышенная активность этих частиц.

Член-кор. С. Н. Данилов сделал доклад о механизме реакции внутримолекулярного окисления — восстановления органических соединений. Докладчик рассмотрел пути прохождения (механизмы) небольшого круга реакций одновременного внутримолекулярного окисления-восстановления, именно кислотные и оксикарбонильные превращения галогено- и окси-карбонильных соединений, в том числе и сахаров.

Можно утверждать, сказал С. Н. Данилов, что реакция Канниццаро идет не через сложные эфиры и полуацетали, а совершается как и бензильная перегруппировка в щелочном комплексе. Обе эти реакции являются реакциями одновременного межмолекулярного окисления-восстановления. Кислотное превращение Фаворского α-галогенокетонов нельзя объяснить через циклопропановые группировки, через кетоны и пр. Даже более вероятная спиртоокисная схема Фаворского не может охватить некоторые наблюденные факты о направлениях реакции в зависимости от состава и строения исходного галогенокетона. Более перспективны схемы через образование комплексов с реагентом, но они еще недостаточно конкретны, не выявляют фактических превращений.

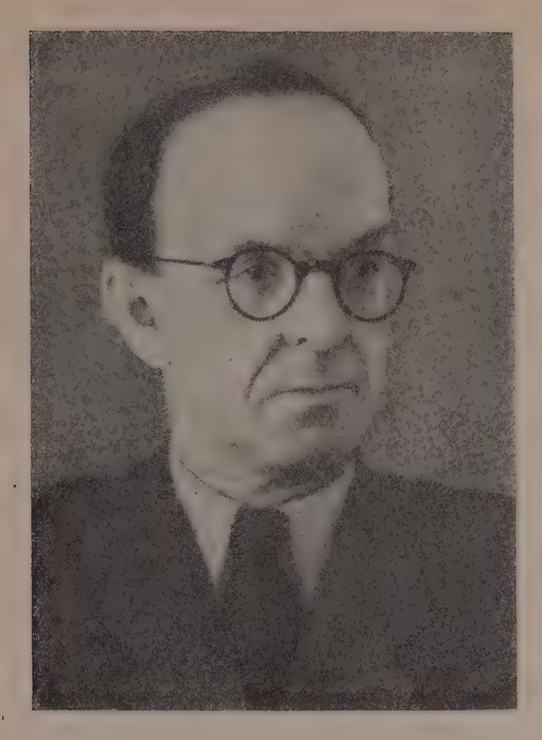
Осуществив превращение α-бромальдегидов в кислоты, С. Н. Данилов указал на специфическое действие гидроокисей средне-тяжелых металлов (серебра, свинца, бария), активных по отношению к галогену. Предполагается, что гидроокись металла, специфически направляющая реакцию, способствует подвижности гидроксила α-спиртовой группы.

В недавней работе по превращению глицеринового альдегида в молочную кислоту, а его хлоропроизводного (2-хлор-3-оксипропанола) в гидракриловую кислоту, С. Н. Данилов высказал предположение, что восстановлению подвергается β-спиртовая группа глицеринового альдегида. Наличие галогена в α-положении способствует восстановлению углерода, несущего при себе галогенатом. Указана возможная роль β-спиртоокисей. В свете α- и β-перемещений гидроксильных групп рассмотрены пути образования известных сахариновых кислот. По мнению С. Н. Данилова ряд сложных вопросов о механизмах реакций одновременного внутримолекулярного окисления-восстановления ожидает дальнейшей разработки.

Доктор хим. наук. Я. Л. Гольдфарб доложил о новых путях синтеза макроциклических соединений. В настоящее время, сказал докладчик, к числу макроциклических соединений относят соединения со средними (8—12 атомов) и большими (13 и более атомов) циклами. В последние годы появились новые данные, свидетельствующие о важной физиологической роли макроциклических соединений (окситоцин, некоторые антибиотики, например, грамицидин — С, макролиды и др.). Биологическое значение кольца неясно, но известно, что раскрытие даже насыщенного цикла может повлечь за собой потерю специфического действия. Основной метод получения циклоалифатических соединений указанного типа состоит в построении часто малодоступной открытой цепи и ее замыкании. Выходы при этом меняются с изменением числа звеньев и метода циклизации, но во всех случаях строение макроциклического соединения задается строением незамкнутой цепи, и в дальнейшем трудно или практически невозможно ввести в цикл дополнительный заместитель.

Разработанный докладчиком метод синтеза макроциклических соединений принципиально отличается от ранее описанных и основан на использовании производных тиофена. Последние в условиях реакции Фриделя — Крафтса, ацилоиновой конденсации и т. п. замыкаются в би- или трициклические системы с двумя и, соответственно, четырьмя свободными положениями в тиофеновых кольцах, в которые можно ввести дополнительные заместители. Далее, эти соединения подвергаются восстановительной десульфуризации никелем Ринея, приводящей к циклоалифатическим соединениям. Соотношение продуктов реакции зависит от характера конденсирующего средства. Существует и другой способ получения макроциклических соединений, заключающих тиофеновое кольцо, в основе которого лежат геометрические особенности последнего.

На заключительном заседании сессии акад. Н. Н. Семенов выступил с докладом по вопросу об улучшении научной пропаганды. Н. Н. Семенов, проанализировав состояние вопроса о научной пропаганде в Академии наук и в частности в Химическом отделении, призвал ученых Отделения со всем вниманием отнестись к этому вопросу, в частности писать больше научно-популярных книг и статей, а также быть активными помощниками Общества по распространению политических и научных знаний в его разнообразной деятельности.



ПАМЯТИ БОРИСА НИКОЛАЕВИЧА ДОЛГОВА

(Некролог)

6 декабря 1959 г. после тяжелой продолжительной болезни скончался доктор химических наук, профессор Борис Николаевич Долгов.

Б. Н. Долгов родился 14 августа 1894 г. в Петербурге в семье художника-педагога. Окончив в 1912 г. классическую гимназию, он был принят на филологический факультет Петербургского университета, а в 1914 г. перешел на химическое отделение физико-математического факультета. После демобилизации из Красной Армии, в которую он вступил добровольцем, Борис Николаевич в 1925 г. оканчивает университет, блестяще защитив дипломную работу на тему: «Изомеризация шестичленных циклов в семичленные», выполненную под руководством акад. А. Е. Фаворского. В течение последующих трех лет он работает научным сотрудником I разряда в Химическом институте Академии наук СССР в Ленинграде. С 1928 г. Борис Николаевич в течение 11 лет работает во вновь созданном Государственном институте высоких давлений, сначала старшим химиком, а затем заведующим сектором газовых реакций. За это время Б. Н. Долговым с группой сотрудников был выполнен ряд работ, имеющих важное теоретическое и народнохозяйственное значение.

В 1938 г. Борису Николаевичу без защиты диссертации присваивается ученая степень кандидата химических наук, а через несколько месяцев после защиты диссертации на тему «Синтез спиртов из окислов углерода под давлением» ему была присвоена ученая степень доктора химических наук и звание профессора. В том же 1938 г. Б. Н. Долгов был избран по конкурсу на должность заведующего кафедрой органической химии Ленинградского университета, которую бессменно занимал до смерти. В годы Великой Отечественной войны Б. Н Долгов руководил работами, имеющими оборонное значение, за которые он был удостоен правительственных наград. В 1953 г. Б. Н. Долгов был назначен заведующим лабораторией кремнеорганических соединений Института химии силикатов АН СССР, которой руководил до конца жизни.

Необычайно интересный, живой и увлекательный собеседник, всегда радушный, живой и веселый, Борис Николаевич постоянно был внимателен к своим сотрудникам и ученикам и пользовался их любовью и уважением. Б. Н. Долговым было опубликовано около 200 научных работ в области органического катализа и химии кремнеорганических соединений, выполненных совместно с многочисленными учениками и сотрудниками.

Борис Николаевич широко известен как автор отечественного варианта метода синтеза метанола из окиси углерода и водорода под давлением, который был освоен в заводском масштабе еще в 1933 г. По этому методу завод продолжает работать до сих пор. Дальнейшие его исследования привели к нахождению активных катализа-

торов, позволивших синтезировать на основе окиси углерода и водорода и высшие спирты. К этому циклу работ относятся и его исследования по каталитическому синтезу углеводородов на базе окиси углерода и водорода, а также газов подземной газификации углей, по разработке каталитического метода синтеза уксусной кислоты из окиси углерода и метанола и ряд других исследований.

В 1935 г. Борисом Николаевичем была открыта новая реакция бескислотной этерификации — каталитического превращения первичных спиртов в сложные эфиры. В дальнейшем были найдены катализаторы и условия кетонизации первичных спиртов, дегидроциклизации алифатических кислородсодержащих соединений в фенолы, сложные эфиры ароматического ряда и другие соединения, а также подробно изучены различные каталитические превращения алифатических спиртов, кетонов и альдегидов. Многие из этих работ представляют не только теоретический, но одновременно и большой практический интерес вследствие исключительной простоты осуществления процессов и высоких выходов целевых продуктов. К циклу каталитических исследований Бориса Николаевича относятся и его ранние работы по установлению закономерностей гидрирования под давлением соединений полиарилметанового ряда, а также начатые им в 1946 г. многолетние исследования по каталитическому алкилированию различных ароматических соединений.

Вторым большим направлением научных исследований Бориса Николаевича является химия кремнеорганических соединений. В Советском Союзе он является пионером в этой области. Первые работы Б. Н. Долговым были начаты еще в 1928 г. и с тех пор интерес к этим соединениям он сохранил до конца своих дней. Исследования Бориса Николаевича в области химии кремнеорганических соединений касаются разнообразных вопросов каталитических превращений органических производных кремния различных классов, а также синтеза и изучения механизма превращений различных кремнеорганических и кремнеэлементоорганических соединений. Б. Н. Долговым была осуществлена каталитическая дегидрогенизация тетраалкилсиланов и изучены их превращения при высоких температурах под давлением, а также в присутствии катализаторов; им подробно исследованы каталитическая дегидроконденсация триалкилсиланов с различными амино-, окси- и оксоорганическими соединениями и найдены эффективные катализаторы этой реакции. Под руководством Б. Н. Долгова были выполнены также многочисленные исследования по синтезу кремнеорганических соединений, содержащих различные функциональные группы — сложных эфиров, кислот, альдегидов и т. д.

Свои научные исследования Борис Николаевич как ученый-коммунист всегда неразрывно связывал с запросами промышленности и практики. Под его руководством были созданы новые виды термовлагоэлектроизоляционных и теплостойких кремнеорганических материалов, многие из которых уже внедрены в практику. Практическое применение нашли также его исследования по гидрофобизации различных строительных материалов тканей, бумаги и т. д.

Борис Николаевич известен также и у нас и за рубежом как автор ряда фундаментальных монографий. В 1933 г. Б. Н. Долговым была написана первая в мире монография «Химия кремнеорганических соединений», долгое время являвшаяся единственной монографией по этому вопросу в мировой литературе. Первое издание книги Б. Н. Долгова «Катализ в органической химии» (1949 г.) было переведено на китайский, польский и чешский языки, второе издание, вышедшее в 1959 г., незадолго до его кончины, переводится и будет издано в ГДР. Много внимания, сил и энергии уделял Борис Николаевич и воспитанию научных кадров. Многие его ученики получили ученые степени кандидатов и докторов наук.

В лице Бориса Николаевича советская наука потеряла крупного ученого, студенты — блестящего лектора и педагога, а его сотрудники и ученики — внимательного и чуткого руководителя.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 15 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1961 ГОД

Названия журналов	Кол-во номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
1	2	3	4
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с теснением)	36	542—40	271—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Атомная энергия	12	96	48
Журнал вычислительной математики и математической физики	6	90	45
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Успехи математических наук	6	96	48
Успехи физических наук	12	144	72
Физика металлов и металловедение	12	150	75
Физика твердого тела	12	300	150
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48

Подписка принимается повсеместно в пунктах подписки «Союзпечать», почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на заводах и фабриках, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях и организациях, а также отделениями и магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12. Б. Черкасский пер., 2/10

Printed in the USSR